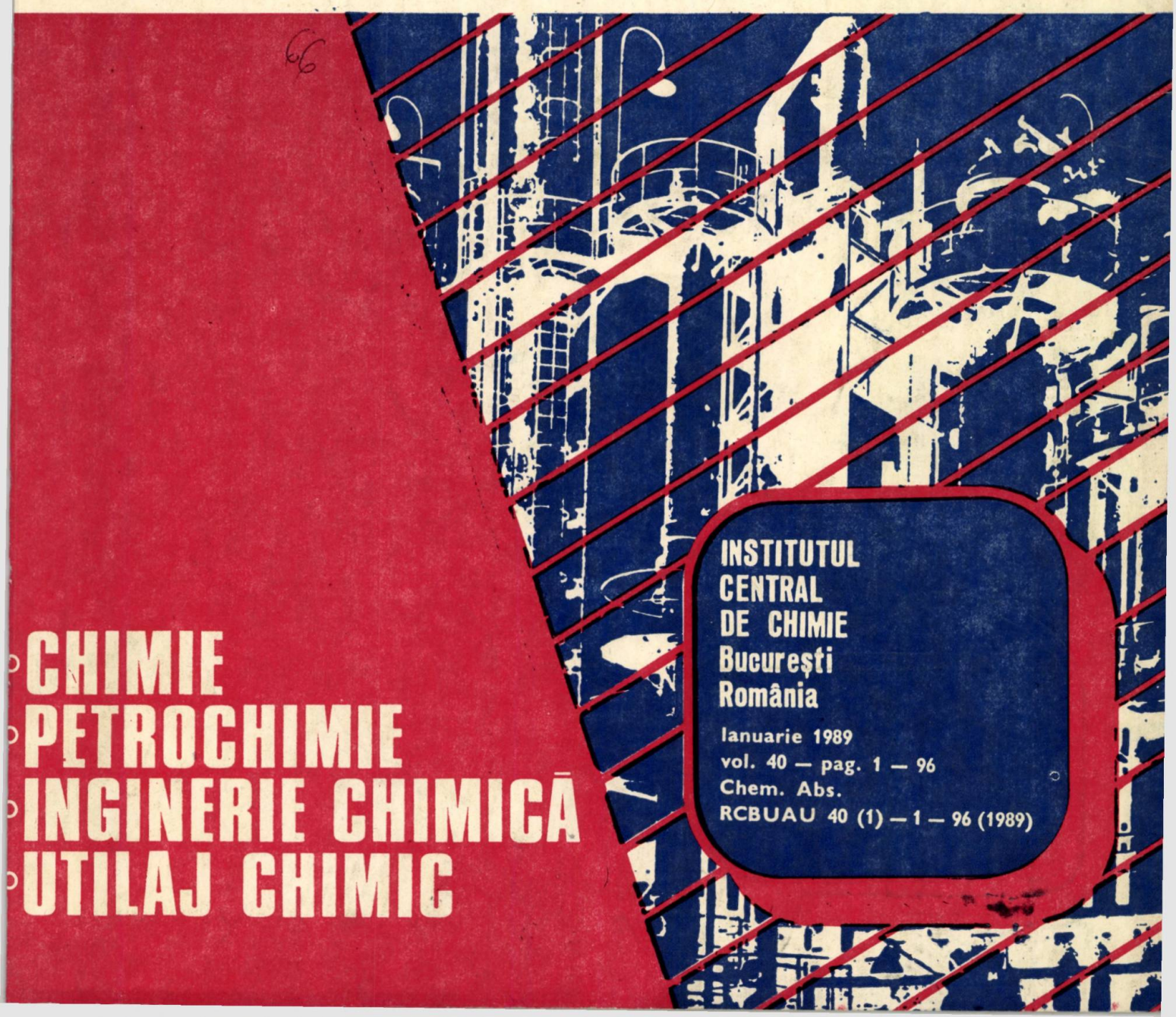
1.89
E 1446
Referálva
Vgy.
1989 MÁP 22

REVISTA DE CHIMIE



- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Ianuarie 1989
vol. 40 — pag. 1 — 96
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (1) — 1 — 96 (1989)

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN VORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

ianuarie 1989
vol. 40, pag. 1 — 96
Chem. Abs.:
RCBUAU 40 (1) 1 — 96
(1989)

1

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

I. M. NICOLAE
Omagiul chimiştilor şi petrochimiştilor marelui erou al ţării, tovarăşul Nicolae Ceauşescu 5

C. A. COCIAŞU şi M. COROBEA
Perspectivele obţinerii acetilenei din cărbuni. Aspecte conjuncturale. I 9

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU şi M. POPESCU
Contribuţii la studiul fenilpiridinelor. II. Reacţia de cuaternizare a fenilpiridinelor 17

M. TRANDAFIRESCU şi A. C. RĂZUŞ
Extractanţi organici utilizaţi în procedee hidrometalurgice 20

V. FEROIU, D. GEANĂ şi O. LANDAUER
Calculul echilibrului lichid — vapori în sistemul etanol — *n*-hexan cu o ecuaţie cubică generală de stare 26

A. POPA, A. BOLD, M. CRUCEANU, E. POPOVICI şi C. LUCA
Schimbul ionic al unor elemente divalente pe site moleculare NaX în mediul apă — solvent organic 32

E. NICULESCU-MIZIL
Procedee de automatizare înaltă în industria chimică şi petrochimică 36

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Consideraţii asupra optimizării filtrării. V. Determinarea valorilor optime ale suprafeţei şi diferenţei de presiune necesare separării unei cantităţi date de suspensie 41

G. JINESCU şi V. LAVRIC
Bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide. Modelarea circulaţiei bifazice. I 47

C. STRĂTULĂ
Calculul coeficientului optim de reflux 55

V. DUMITRU, P. VASILESCU şi D. BĂDICA
Model matematic şi program de calcul pentru procesul de absorbţie însoţită de reacţie chimică 61

V. V. JINESCU
Principiul energiei critice. II. Aplicaţii în cazul solicitărilor variabile izoterme 67

Biotehnologie 82 ● Documentare 84 ● Noutăţi pe meridiane 73 ● Recenzii 31, 35, 54, 66, Index alfabetic pe autori 95 ● Index alfabetic pe subiecte 97

CONTENTS

I. M. NICOLAE

Homage of the Chemistts and Petrochemsts to the Great Hero, Comrade Nicolae Ceauşescu 5

C. A. COCIAŞU, M. COROBEA

Prospects of Acetylene Manufacturing from Coal. Conjectural Aspects. I 9

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU, M. POPESCU

Contributions to the Study of Phenylpyridines. II. Quaternizing Reaction of the Phenylpyridines 17

M. TRANDAFIRESCU, A. C. RĂZUŞ

Organic Extracting Agents in Hydrometallurgical Processes 20

V. FEROIU, D. GEANĂ, O. LANDAUER

Calculation of Liquid-Vapour Equilibrium in the Ethanol-n-Hexane System by the General Cubic Equation of State 26

A. POPA, A. BOLD, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, C. LUCA

Ionic Exchange of Some Divalent Elements on NaX Molecular Sieves in an Organic Water -Organic Solvent Medium 32

E. NICULESCU-MIZIL

Methods of Enhanced Automation in the Chemical and Petrochemical Industry 36

O. FLOAREA, M. MIHAI

Opinions on the Optimization of Filtration. V. Determination of Optimal Values of the Surface and Pressure Difference Necessary to the Separation of a Given Quantity of Suspension 41

G. JINESCU, V. LAVRIC

Bioreactor with Pneumatic Recirculation of the Liquid Phase. Modelling of the Biphase Circulation 47

C. STRĂTULĂ

Calculation of the Optimal Reflux Coefficient 55

V. DUMITRU, P. VASILESCU, D. BĂDICA

Mathematical Model and Calculation Programme for the Absorption Process Accompanied by a Chemical Reaction 61

V. V. JINESCU

Principle of Critical Energy. II. Applications to Isothermal Variable Duty 67

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И. М. НИКОЛАЕ

Дань уважения химиков и нефтехимиков великому герою страны, товарищу Николае Чаушеску 5

К. А. КОЧИАШУ, М. КОРОБЯ

Перспективы получения ацетилена из угля. Конъюнктурные аспекты. I 9

Э. БЭРБУЛЕСКУ, М. ПОПЕСКУ, М. ПОПЕСКУ

Вклад в изучение фенилпиридинов. II. Реакция получения четвертичных производных фенилпиридинов 17

М. ТРАНДАФИРЕСКУ, А. К. РЭЗУШ

Органические экстрактанты, используемые в гидрометаллургических процессах 20

В. ФЕРОЮ, Д. ДЖАНЭ, О. ЛАНДАУЭР

Расчёт равновесия жидкость-газ в системе этанол—н-гексан при помощи общего кубического уравнения состояния 26

А. ПОПА, А. БОЛД, М. КРУЧАНУ, Э. ПОПОВИЧ, К. ЛУКА

Ионный обмен некоторых двухвалентных элементов на молекулярных ситах NaX в среде вода—органический растворитель 32

Е. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ

Методы высокой автоматизации в химичечской и нефтехимической промышленности 36

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ

Соображения относительно оптимизации фильтрования. V. Определение оптимальных значений поверхности и перепада давления, необходимых для разделения данного количества суспензии 41

Г. ЖИНЕСКУ, В. ЛАВРИК

Биореактор с пневматической рециркуляцией жидкой фазы. Моделирование бифазной циркуляции 47

К. СТРЭТУЛЭ

Расчёт оптимального коэффициента орошения 55

В. ДУМИТРУ, П. ВАСИЛЕСКУ, Д. БЭДИКА

Математическая модель и расчётная программа для процесса абсорбции сопровождаемого химической реакцией 61

В. В. ЖИНЕСКУ

Принцип Критической энергии. II. Применение в случае переменных изотермических нагрузок 67

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

I. M. NICOLAE

Huldigung der Chemiker und der Petrochemiker an den grossen Helden des Landes, Genossen Nicolae Ceaușescu 5

C. A. COCIAȘU și M. COROBEA

Aussichten der Azetylenherstellung aus Kohle; Konjunkurelle Betrachtungen. I 9

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU și M. POPESCU

Beiträge zur Untersuchung der Phenylpyridine. II. Quaternierungsreaktion der Phenylpyridine 17

M. TRANDAFIRESCU, A. C. RĂZUȘ

In den hydrometallurgischen Verfahren verwendbare organische Extraktionsmittel 20

V. FEROIU, D. GEANĂ, O. LANDAUER

Berechnung des Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichts im Ethanol-n-Hexan-System mit einer allgemeinen kubischen Zustandsgleichung 26

A. POPA, A. BOLD, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, C. LUCA

Der Ionenaustausch einiger zweiwertiger Elemente auf NaX-Molekularsieben im organischen Medium Wasser-Lösungsmittel 32

E. NICULESCU-MIZIL

Hohe Automatisierungsverfahren in der chemischen und petrochemischen Industrie 36

O. FLOAREA, M. MIHAI

Betrachtungen über die Optimierung der Filtrierung. V. Bestimmung der optimalen Werte der Oberfläche und der Druckdifferenz zur Trennung einer vorgegebenen Suspensionsmenge 41

G. JINESCU, V. LAVRIC

Der Bioreaktor mit pneumatischem Umlauf der flüssigen Phase. Modellierung des Zweiphasenumlaufs 47

C. STRĂTULĂ

Rechnung des optimalen Rückflusskoeffizienten 55

V. DUMITRU, P. VASILESCU, D. BĂDICA

Mathematisches Modell und Rechnungsprogramm für den Absorptionsprozess mit chemischer Reaktion 61

V. V. JINESCU

Der Prinzip der kritischen Energie. II. Anwendungen im Falle der veränderlichen isothermen Beanspruchungen 67

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 2 —202, România

SOMMAIRE

I. M. NICOLAE

Hommage des chimistes et des pétrochimistes au grand héros du pays, le camarade Nicolae Ceaușescu 5

C. A. COCIAȘU și M. COROBEA

Perspectives de l'obtention de l'acétylène des charbons Aspects conjuncturaux 9

E. BĂRBULESCU, M. POPESCU și M. POPESCU

Contributions à l'étude des phénylpyridines. II. Réaction de quaternisation des phénylpyridines 17

M. TRANDAFIRESCU, A. C. RĂZUȘ

Extractants organiques utilisés aux procédés hydrométallurgiques 20

V. FEROIU, D. GEANĂ, O. LANDAUER

Calcul de l'équilibre liquide-vapeurs au système éthanol-n-hexane à une équation cubique d'état 26

A. POPA, A. BOLD, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, C. LUCA

Echange ionique de quelques élements bivalents sur tamis moléculaires NaX en milieu eau-solvent organique 32

E. NICULESCU-MIZIL

Procédés de haute automatisation dans l'industrie chimique et petrochimique 36

O. FLOAREA, M. MIHAI

Considération sur l'optimisation de la filtration. V. Determination des valeurs optimales de la surface et de la différence de pression nécessaires à la separation d'une quantité donnée de suspension 41

G. JINESCU, V. LAVRIC

Bioréacteur à récirculation pneumatique de la phase liquide. Modelage de la circulation biphasique. I. 47

C. STRĂTULĂ

Calcul du coefficient optimal de reflux 55

V. DUMITRU, P. VASILESCU, D. BĂDICA

Modèle mathématique et programme de calcul pour le processus d'absorption accompagné par une réaction chimique 61

V. V. JINESCU

Principe de l'énergie critique. II. Applications au cas des sollicitations variable isothermes 67

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 21—202, România

Sărbătorirea tovarăşei academician doctor inginer ELENA CEAUŞESCU

Luminoasa zi de 7 ianuarie, în care întreaga noastră naţiune a sărbătorit, într-o vibrantă unitate de cuget şi simţire, aniversarea zilei de naştere a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, proeminentă personalitate a lumii contemporane, eminent om politic, animat de cele mai înalte virtuţi patriotice şi revoluţionare şi, în acelaşi timp, omul de ştiinţă de larg prestigiu internaţional, a intrat în tradiţia poporului român, ca un strălucit simbol al spiritualităţii naţionale, al gîndului înalt şi acţiunii consecvente puse în slujba edificării celei mai bune şi mai drepte orînduiri pe pămîntul scump al patriei.

Desfăşurată în atmosfera de puternică angajare patriotică în care oamenii muncii de pe întreg cuprinsul ţării acţionează pentru transpunerea în viaţă a orientărilor şi indicaţiilor cuprinse în magistrala Expunere a secretarului general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, la marele forum al democraţiei muncitoreşti—revoluţionare din noiembrie 1988, sărbătorirea zilei de naştere şi a îndelungatei activităţi revoluţionare a tovarăşei Elena Ceauşescu a pus în lumină unitatea de nezdruncinat a poporului român în jurul partidului său comunist, hotărîrea tuturor celor ce lucrează în industrie, agricultură, în celelalte domenii ale vieţii economico-sociale de a-şi spori eforturile pentru îndeplinirea exemplară a sarcinilor actualei etape, pentru creşterea necontenită a prosperităţii patriei, pentru ridicarea ei pe noi trepte de progres şi civilizaţie. Semnificaţiile acestui moment sărbătoresc sînt cu atît mai pregnant puse în evidenţă cu cît anul care a început de curînd este anul celui de-al XIV-lea Congres al Partidului Comunist Român şi al aniversării a 45 de ani de la victoria revoluţiei de eliberare socială şi naţională, antifascistă şi antiimperialistă, cărora întreaga noastră naţiune le consacră noi şi tot mai importante fapte de muncă, succese remarcabile în toate domeniile de activitate.

În contextul acestor evenimente de largă reverberaţie, aniversarea zilei de naştere a tovarăşei Elena Ceauşescu a dobîndit ample şi profunde semnificaţii, poporul nostru dînd cea mai aleasă cinstire unei vieţi închinate, din anii tinereţii, luptei revoluţionare, slujirii cu devotament, cu exemplară abnegaţie, a progresului, prosperităţii şi demnităţii patriei, triumfului marilor idealuri ale socialismului şi comunismului în România.

Pe acest temei, sărbătorirea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, preşedintele Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului s-a înscris ca un moment memorabil marcat de sublinierea sentimentelor de aleasă stimă şi preţuire pe care i le poartă întregul partid, întregul popor, recunoştinţei profunde faţă de strălucita sa activitate consacrată înfăptuirii celor mai nobile aspiraţii ale naţiunii noastre socialiste.

Semnificativă în acest sens este scrisoarea Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. adresată tovarăşei Elena Ceauşescu, în care se spune, între altele:

„Cu prilejul acestui înălţător moment sărbătoresc, dorim să vă aducem — asemenea tuturor fiilor patriei — cel mai fierbinte omagiu şi să vă exprimăm cele mai profunde sentimente de stimă, preţuire şi recunoştinţă, de înaltă cinstire pentru îndelungata şi eroica dumneavoastră activitate în rîndurile gloriosului nostru partid comunist, în lupta plină de abnegaţie, desfăşurată cu fermitate şi spirit revoluţionar în marile bătălii de clasă, antifasciste şi antirăzboinice, pentru cauza celor mulţi, pentru binele şi fericirea ţării, pentru victoria revoluţiei şi construcţiei socialiste în patria noastră şi înălţarea României pe culmi tot mai luminoase de progres şi civilizaţie.

Întreaga dumneavoastră activitate, îmbinînd în mod armonios vocaţia muncii de creaţie ştiinţifică a savantului-cetăţean cu patosul luptei revoluţionare a eminentului militant comunist, constituie pentru noi toţi un luminos exemplu de slujire cu nemărginit devotament a cauzei partidului, a înfloririi şi propăşirii naţiunii noastre socialiste, ne însufleţeşte tot mai puternic în activitatea pe care o desfăşurăm pentru înfăptuirea neabătută a hotărîrilor Congresului al XIII-lea şi Conferinţei Naţionale ale partidului, a mobilizatoarelor îndemnuri adresate de marele nostru conducător, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, în magistrala Expunere prezentată la şedinţa comună a Plenarei Comitetului Central al Partidului Comunist Român, a organismelor democratice şi organizaţiilor de masă şi obşteşti.

În această zi de scumpă sărbătoare pentru ţară şi popor, animaţi de cele mai înălţătoare gînduri, dorim să vă exprimăm, mult stimată tovarăşă Elena Ceauşescu, sentimentele noastre de aleasă stimă şi preţuire şi să vă adresăm, din adîncul inimilor, urarea fierbinte de viaţă îndelungată şi fericită, plină de mari realizări şi satisfacţii, multă sănătate şi putere de muncă pentru a contribui pe mai departe, împreună cu încercatul revoluţionar şi genial conducător al partidului şi statului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, la înaintarea patriei noastre, independente, libere şi demne, pe calea făuririi societăţii socialiste multilateral dezvoltate, a înfăptuirii visului de aur al întregii naţiuni — comunismul".

Continuare în pag. 8

La mulţi ani iubiţi conducători!

ION M. NICOLAE
Ministrul industriei chimice și petrochimice

Omagiul chimiștilor și petrochimiștilor marelui erou al țării, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU

În aceste zile de ianuarie, într-o vibrantă unitate de gînd și simțire, întregul nostru popor omagiază cu nețărmurită dragoste și recunoștință, prin entuziastă angajare patriotică și mobilizare revoluționară, aniversarea zilei de naștere a celui mai iubit fiu al națiunii, revoluționar dîrz și neînfricat, strateg de geniu care și-a dedicat întreaga viață și energie creatoare binelui neamului românesc, tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, președintele Republicii Socialiste România.

De numele său, de munca fără preget desfășurată pentru propășirea patriei noastre este legată dezvoltarea fără precedent a țării, îndeosebi în perioada al cărei început este marcat de Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român, eveniment istoric, la care, prin voința întregului partid tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost ales în funcția supremă de secretar general.

Realizările obținute în această perioadă, considerată pe drept cuvînt ca „Epocă de aur", sînt rodul gîndirii profund revoluționare, de largă perspectivă teoretică și practică, a tovarășului Nicolae Ceaușescu, care a asigurat dezvoltarea armonioasă a întregii țări prin consecventa implementare în întreaga activitate a ultimelor cuceriri ale științei și tehnicii. Acest imperativ a fost sprijinit prin prodigioasa activitate a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent militant al vieții noastre politice, savant de înalt prestigiu mondial, președintele Consiliului Național al Științei și Învățămîntului.

Industria chimică și petrochimică, ramură cu o importantă pondere, menită să asigure materii prime altor sectoare ale economiei naționale, produse pentru fertilizarea solului, combaterea dăunătorilor în agricultură, substanțe nutritive și stimulatoare în zootehnie, medicamente pentru prevenirea și tratarea maladiilor umane și veterinare, precum și alte repere de însemnătate vitală pentru o economie modernă s-au bucurat de o atenție și un sprijin deosebit din partea conducerii de partid, personal a tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu.

Prin teze și orientări cu caracter programatic, cu ocazia numeroaselor vizite de lucru în unitățile de cercetare, în combinatele și întreprinderile din industria chimică și petrochimică, în consfătuiri de lucru în decursul anilor, tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu au orientat diversificarea industriei chimice și petrochimice spre ramurile de vîrf, prioritare pentru dezvoltarea țării, pentru ridicarea calității produselor, făcîndu-le competitive pe piața externă, au indicat căile și au sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a celor mai noi cuceriri ale științei în producție, ceea ce a condus la modernizarea tehnologiilor la nivelul celor mai bune cunoscute pe plan mondial, la creșterea productivității muncii, la reducerea consumurilor specifice de materii prime, materiale și combustibili, la protecția mediului ambiant. Acest lucru este relevat de creșterea de peste 7 ori a producției chimice și petrochimice în intervalul 1965—1988, ceea ce a imprimat schimbări esențiale în ansamblul întregii ramuri, creînd condiții ca, în prezent, România să se situeze în acest domeniu între țările cele mai dezvoltate.

Chimia și petrochimia sînt astăzi prezente în toate cele 40 de județe ale patriei și afirmîndu-se ca ramură de bază a economiei românești oferă astăzi tabloul unei industrii în plină dezvoltare, modernizare și diversificare. În cei 23 de ani, în perioada 1965—1988, s-a realizat o creștere într-un ritm mediu anual de dezvoltare de 9,4%, superior ritmului mediu înregistrat pe ansamblul întregii industrii a țării. Totodată, în acest interval au fost create noi profile de producție, de fapt noi subramuri, ca: fabricarea de fire și fibre sintetice, de catalizatori, rășini sintetice, coloranți și pigmenți, produse fotosensibile, reactivi de înaltă puritate, produse ale chimiei de sinteză fină și multe altele. Evoluția dinamică a industriei chimice și petrochimice a contribuit la creșterea accentuată a ponderii acesteia în totalul producției industriale a țării de la 7,6%, cît reprezenta cu peste două decenii în urmă, la aproximativ 25% în prezent.

Evoluția industriei chimice și petrochimice românești a fost marcată, în intervalul 1965—1988, de permanente orientări în structurarea producției, în îmbogățirea zestrei tehnico-materiale a întregii ramuri. Importantele fonduri materiale alocate de stat industriei chimice și petrochimice au fost concretizate în construirea și punerea în funcțiune, în intervalul amintit, a circa 1 300 de capacități de producție.

Documentele Congresului al XIII-lea al partidului și excepționala expunere a tovarășului Nicolae Ceaușescu la ședința comună a Plenarei Comitetului Central al Partidului Comunist Român și a organismelor democratice și organizațiilor de masă și obștești, din noiembrie anul trecut, pun în centrul preocupărilor noastre intensificarea activității de cercetare, de fundamentare și realizare a programelor de organizare și modernizare, de ridicare a nivelului tehnic și profesional al cadrelor în concordanță cu ultimele cuceriri ale științei și tehnicii.

Așa cum sublinia tovarășul Nicolae Ceaușescu „oamenii de știință din țara noastră sînt conti-

nuatorii unor vechi şi bogate tradiţii de gîndire şi creaţie ştiinţifică, ai unei valoroase moşteniri lăsate de iluştri înaintaşi, care au adus o contribuţie remarcabilă la îmbogăţirea tezaurului ştiinţei naţionale"

În dezvoltarea patrimoniului ştiinţific al ţării, cercetătorii chimişti şi petrochimişti şi-au orientat eforturile creatoare în direcţia elaborării şi introducerii de noi tehnologii, originale, capabile să valorifice superior materiile prime şi energiile consumate pentru asigurarea necesarului economiei naţionale cu produse de un înalt nivel calitativ.

Subliniem cu recunoştinţă contribuţia directă, de înaltă competenţă, adusă organizării cercetării ştiinţifice din chimie şi sprijinul generos acordat în permanenţă de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, preşedintele Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului şi preşedinte de onoare al Consiliului ştiinţific al Institutului Central de Chimie, atît prin cercetări proprii de mare valoare teoretică şi aplicativă, cît şi prin complexa activitate de coordonare şi îndrumare a cercetării ştiinţifice şi tehnice, reprezentînd contribuţii definitorii la afirmarea ştiinţei româneşti pe plan naţional şi internaţional.

Rezultatele cercetării proprii sînt edificatoare: în cincinalul 1971—1975 circa 30—32% din volumul producţiei industriei chimice şi petrochimice se obţineau pe baza tehnologiilor proprii, iar, în prezent, acest procent a ajuns la 97—98%. În prezent, obiectivele de investiţii au la bază, în totalitate, numai tehnologii originale româneşti, realizate în cadrul Institutului Central de Chimie.

Dintre tehnologiile aplicate industrial amintim instalaţiile de cauciuc poliizoprenic, terpolimeri, plastifianţi, poliesteri şi produse polietoxilate, elastomeri termoplastici, răşini din hidrocarburi, catalizatori etc. Pe baza tehnologiilor proprii s-a obţinut integral producţia în sectoarele cauciucurilor sintetice, materialelor plastice, îngrăşămintelor chimice, pesticidelor, medicamentelor, detergenţilor, coloranţilor şi în alte domenii menite să asigure progresul material şi tehnic în producţia industrială şi agricolă, eliminîndu-se astfel importurile.

În cursul anului 1988, au fost asimilate 562 de produse chimice şi petrochimice şi au fost aplicate circa 100 de tehnologii, care au avut ca efect îmbogăţirea nomenclatorului cu noi produse şi reducerea efortului valutar. S-a acordat o atenţie deosebită asimilării produselor prevăzute în programele prioritare coordonate de Comitetul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, atît pentru satisfacerea nevoilor proprii, cît şi pentru construcţia de maşini, aeronautică, electronică şi microelectronică, energie nucleară, noi surse de materii prime, valorificări de subproduse, reducerea consumurilor de materiale şi energie, introducerea unor tehnologii neconvenţionale. Produsele asimilate se realizează prin microproducţie în cadrul Institutului Central de Chimie sau în instalaţii existente.

Dintre produsele asimilate în anul 1988 se menţionează: site moleculare pentru separarea paraxilenului, latex poliizoprenic sintetic, uleiuri dielectrice biodegradabile, paradietilbenzen, catalizatori pentru prelucrarea ţiţeiului şi petrochimie, aditivi pentru uleiuri, acid fluorhidric de diferite concentraţii, freoni 11, 12 şi 22, alcool polivinilic parţial hidrolizat, hîrtie pergament vegetal, stearină fără nichel, poliamidă 6-antistatică.

De asemenea, în anul 1988 au fost aplicate şi modernizate 120 tehnologii, dintre care menţionăm: tehnologia de obţinere a parafinelor superior clorurate, tehnologia perfecţionată pentru tetraciclină, tehnologia de obţinere a drojdiei furajere din leşii reziduale de la fierberile sulfat de răşinoase şi foioase din industria celulozei şi hîrtiei, perfecţionarea tehnologiei de recuperare a sulfului din apele sulfuroase din rafinării, perfecţionarea tehnologiei de realizare a anvelopelor de camion în construcţie radială metal pe metal.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice şi petrochimice a condus la creşteri importante în toate domeniile:

În prelucrarea ţiţeiului s-au construit rafinării pe noi platforme, care au condus la o dublare a capacităţii faţă de anul 1965. S-au construit noi instalaţii de hidrofinare a benzinelor, de petrol pentru turboreactoare, reduceri de viscozitate, blocuri de aromatice şi ulei, hidrodesulfurări şi fracţionări de gaze şi altele. S-au realizat instalaţii pentru fabricarea catalizatorilor, la care se produc circa 30 de sortimente şi urmează să se facă dezvoltări care să tripleze producţia pînă în anul 1990. Sîntem preocupaţi pentru asigurarea în viitor a adîncirii prelucrării ţiţeiului, eliminarea tehnologiilor energointensive şi recuperarea resurselor secundare, îmbunătăţirea randamentelor în procesele catalitice, valorificarea materiilor prime indigene. A crescut valorificarea fracţiunilor de hidrocarburi rezultate din prelucrarea ţiţeiului prin producţia de elastomeri, polimeri, răşini şi diferite produse organice.

Industria de elastomeri, polimeri şi răşini sintetice a cunoscut în ultimii 23 de ani o dezvoltare spectaculoasă, datorită, în primul rînd, activităţii prodigioase a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, care, prin cercetările proprii de mare valoare teoretică şi aplicativă, precum şi prin activitatea de coordonare a cercetării, s-a afirmat ca un autentic întemeietor de şcoală românească.

S-au pus în funcţiune instalaţii moderne de mare capacitate de polietilenă, polistiren şi copolimeri, polipropilenă, polimeri şi copolimeri vinilici, răşini epoxidice şi poliamidice. S-au creat, totodată, importante capacităţi pentru producerea firelor şi fibrelor chimice, poliesterice, polinitrilacrilice, poliamidice, artificiale şi este în curs realizarea unei capacităţi de fibre polipropilenice.

S-a dezvoltat, pe baza cercetărilor proprii, şi industria de coloranţi, al cărei nivel de producţie este în prezent de 3 ori mai mare decît cel realizat în anul 1965, cu o diversificare sortimentală, astfel încît, de la 3 clase obţinute în anul 1965, astăzi se fabrică 14 clase coloristice în 400 de sortimente. La auxiliari textili şi de pielărie, se asigură astăzi un număr de 380 de sortimente, faţă de 22 cît se obţineau în 1965. Au fost realizate capacităţi şi modernizări în producţia de celuloză, pentru asigurarea sortimentelor utilizate la obţinerea de

celofibră, rețea cord, hîrtii și cartoane electrotehnice, precum și în fabricația hîrtiei și cartoanelor.

Țara noastră dispune de zăcăminte importante de sare naturală de puritate ridicată ceea ce a permis dezvoltarea industriei clorosodice și în paralel a gamei largi de produși cloruranți și săruri de sodiu. România este astăzi un important producător de sodă calcinată și sodă caustică.

Procesul accelerat de industrializare a agriculturii a pus în fața industriei chimice sarcina imperativă de dezvoltare a industriei de îngrășăminte, de antidăunători și de biostimulatori.

În producția de amoniac și îngrășăminte, urmărim reducerea consumurilor energetice și recuperarea resurselor secundare, recuperarea elementelor utile din materiile prime, valorificarea subprodusele tehnologice, perfecționarea catalizatorilor. Pentru o mai bună valorificare a gazului metan, în paralel cu producția de îngrășăminte, s-a dezvoltat producția de metanol prin realizarea de instalații de mare capacitate.

În producția de antidăunători, urmare orientărilor date de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, în prezent cercetarea este concentrată în direcția producerii substanțelor cu eficiență sporită utilizate în doze mici la hectar, biodegradabile și fără remanență în sol. În domeniul biostimulatorilor s-a acționat pentru producerea vitaminelor, a sărurilor nutritive de calciu, magneziu, sodiu, zinc, cobalt, fier, a bioproteinelor și biobactericidelor.

Prin capacitățile nou create și îmbunătățirile aduse la instalațiile existente se asigură în prezent toate tipodimensiunile de anvelope și o gamă largă de repere din cauciuc și materiale plastice, utilizate în industria constructoare de mașini și în alte ramuri ale economiei naționale.

În industria metalelor neferoase au fost îmbunătățite tehnologiile de producere a aluminiului, prelucrare a minereurilor de cupru, zinc, plumb, cu extragerea metalelor rare.

Preocupările constante pentru asigurarea sănătății poporului au determinat măsuri deosebite ale cercetării în domeniul medicamentelor pentru tratarea variatelor maladii, creșterea și stimularea natalității, mărirea longevității.

Pentru a ilustra nivelul actual al producției chimice și petrochimice menționăm că producția întregului an 1938 se realizează, în prezent, în: 1,5 ore, la amoniac; 14,4 ore, la acid acetic; 1,4 zile, la fire și fibre artificiale; 1,8 zile, la negru de fum; 2,5 zile, la acid clorhidric; 2,7 zile, la butanol; 3 zile, la sodă caustică; 5,4 zile, la acid sulfuric; 7,9 zile, la sodă calcinată.

Potențialul tot mai ridicat al chimiei și petrochimiei românești se regăsește și în schimburile comerciale ale țării, produsele chimice și petrochimice deținînd o pondere de circa 25% din totalul volumului de export al României. Această ramură livrează unor parteneri din peste 100 de țări, de pe toate continentele, circa 230 de grupe de produse chimice și petrochimice. De asemenea, datorită experienței dobîndite de România în acest sector, în mai multe țări — India, Iordania, Pakistan, Turcia, R. P. Chineză, Egipt, R. P. D. Coreeană, Siria, R. S. F. Iugoslavia, Iran, U.R.S.S. etc. — au fost construite, cu sprijinul specialiștilor români, capacități importante de prelucrare a țițeiului, și în domeniul chimiei.

Pentru realizarea sarcinilor ce revin Ministerului Industriei Chimice și Petrochimice, au fost luate toate măsurile politico-organizatorice și tehnico-economice de pregătire temeinică a condițiilor pentru îndeplinirea planului pe anul 1989, care prevede creșteri importante la toți indicatorii, în concordanță cu sarcinile din Directivele Congresului al XIII-lea al partidului.

Față de anul 1988, producția marfă-industrială crește cu 18,3%, cu sporuri importante la producția fizică de aromatice cauciuc sintetic, îngrășăminte chimice, fire și fibre, coloranți, pesticide, medicamente, cosmetice.

Se vor pune în funcțiune instalații pe noi tehnologii pe baza cercetărilor încheiate, care vor conduce la diminuarea importurilor și vor crea disponibilități pentru export.

Pentru asigurarea îndeplinirii în cele mai bune condiții a tuturor indicatorilor de plan pe anul 1989, sînt stabilite programe de organizare și modernizare a producției, de creștere a productivității muncii, a calității produselor și programe de normare economico-financiară.

Se acordă prioritate trecerii rapide de la dezvoltarea extensivă la dezvoltarea intensivă a industriei chimice și petrochimice. Oamenii muncii din industria chimică și petrochimică, însuflețiți de tezele și orientările tovarășului Nicolae Ceaușescu, bucurîndu-se de sprijinul neprecupețit al tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu se angajează ferm pentru realizarea măreților sarcini ce le revin în anul 1989 în spiritul documentelor celui de-al XIII-lea Congres al partidului și ale Plenarei Comitetului Central al Partidului Comunist Român, cu hotărîrea de a întîmpina cea de-a 45-a aniversare a revoluției de eliberare socială și națională antifascistă și antiimperialistă și Congresul al XIV-lea al partidului cu noi și noi realizări în toate domeniile de activitate, prin instaurarea unui înalt spirit de disciplină muncitorească, contribuind astfel, alături de întregul nostru popor, la dezvoltarea economiei naționale, la înflorirea și prosperitatea patriei noastre socialiste.

Chimiștii și petrochimiștii, împreună cu întregul popor, strîns uniți în jurul partidului, al conducătorului său iubit, exprimă tovarășului Nicolae Ceaușescu, cu ocazia aniversării zilei sale de naștere și a peste 55 de ani de rodnică activitate revoluționară, pusă în slujba celor mai înalte idealuri ale socialismului, a bunăstării poporului, a ridicării țării spre noi cote de civilizație și progres și a înfăptuirii societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră, urarea fierbinte de „La mulți ani", sănătate, fericire și nesecată putere de muncă, spre a conduce cu aceeași clarviziune și cutezanță revoluționară destinele partidului și poporului spre gloria și măreția nepieritoare a scumpei noastre patrii — Republica Socialistă România!

(Continuare din pag. 4)

Solemnitatea, desfăşurată la Palatul Consiliului de Stat, în prezenţa tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretar general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România, a altor tovarăşi din conducerea partidului şi statului, a avut ca punct central momentul emoţionant în care tovarăşei Elena Ceauşescu i-a fost înmînat Titlul de Onoare Suprem „Erou al Republicii Socialiste România". Hotărîrea-Decret a Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. şi a Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, relevă că tovarăşei Elena Ceauşescu i-a fost decernată înalta distincţie în semn de profund omagiu şi aleasă preţuire a activităţii îndelungate desfăşurate în mişcarea muncitorească, revoluţionară, pentru eliberarea socială şi naţională, pentru contribuţia remarcabilă adusă la elaborarea şi înfăptuirea politicii interne şi externe a partidului şi statului, la fundamentarea şi aplicarea planurilor şi programelor de dezvoltare economică şi socială a patriei, la întărirea independenţei şi suveranităţii ţării, la creşterea prestigiului României în lume; pentru activitatea deosebită, multilaterală, consacrată creşterii aportului cercetării ştiinţifice, învăţămîntului şi culturii la realizarea marilor obiective ale construcţiei socialiste.

Prin întreaga ei desfăşurare, solemnitatea s-a constituit într-un fierbinte omagiu adus, în această zi de sărbătoare, tovarăşei Elena Ceauşescu, eminent militant revoluţionar, remarcabil om politic şi savant de largă reputaţie internaţională, pentru activitatea de peste cinci decenii în rîndurile Partidului Comunist Român, consacrată progresului multilateral al ţării, înfloririi necontenite a ştiinţei, învăţămîntului şi culturii româneşti, creşterii calităţii vieţii şi muncii întregului popor, înaintării ferme a patriei noastre pe calea luminoasă a socialismului şi comunismului.

În cuvîntarea rostită în cadrul solemnităţii desfăşurate la Palatul Consiliului de Stat, referindu-se la sarcinile importante ale actualei perioade, tovarăşa Elena Ceauşescu a subliniat:

„Sîntem la începutul celui de-al 4-lea an al planului cincinal 1986—1990, care asigură înfăptuirea obiectivelor strategice trasate de Congresul al XIII-lea şi Conferinţa Naţională ale partidului, de dezvoltare intensivă, de modernizare, pe baza celor mai noi cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii, a tuturor sectoarelor de activitate, de înfăptuire a noii revoluţii agrare.

Pe această bază se vor crea condiţiile necesare trecerii României la un stadiu superior de dezvoltare economico-socială.

Hotărîtor este acum ca, în spiritul planurilor şi programelor, al orientărilor de largă perspectivă, cuprinse în cuvîntarea programatică a secretarului general al partidului la marele forum democratic din luna noiembrie, să acţionăm cu toată fermitatea pentru înfăptuirea în cele mai bune condiţii în viaţă a tuturor obiectivelor de dezvoltare economico-socială.

Doresc să mă refer, în mod deosebit, la rolul important care revine ştiinţei, învăţămîntului şi culturii, la necesitatea de a face totul pentru aşezarea la baza întregii activităţi, din toate sectoarele, a celor mai noi cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii, ale cunoaşterii umane în general.

Trebuie să perfecţionăm continuu activitatea de cercetare ştiinţifică şi tehnică, în vederea înfăptuirii în cele mai bune condiţii a marilor obiective care asigură înălţarea ţării noastre pe noi culmi de progres şi civilizaţie, ridicarea generală a nivelului de cunoştinţe ştiinţifice, culturale, politice ale întregii noastre naţiuni.

Aş dori să subliniez şi cu acest prilej justeţea politicii externe a partidului nostru, a României socialiste de dezvoltare a colaborării cu toate ţările socialiste, cu ţările în curs de dezvoltare, precum şi cu ţările capitaliste dezvoltate, în spiritul principiilor coexistenţei paşnice, cu toate statele lumii, fără deosebire de orînduire socială.

Avînd în vedere problemele complexe şi grave ale vieţii internaţionale actuale, este necesar să acţionăm cu toată fermitatea pentru dezarmare şi, în primul rînd, pentru dezarmare nucleară, pentru eliminarea definitivă a armelor de distrugere în masă, atît chimice, cît şi nucleare, pentru trecerea la tratative privind reducerea radicală a armelor convenţionale.

Oamenii de ştiinţă români, la fel ca întregul popor, sprijină pe deplin concepţia preşedintelui României şi acţionează cu toată hotărîrea pentru înfăptuirea obiectivelor politicii externe care corespund pe deplin atît intereselor poporului nostru, cît şi intereselor tuturor naţiunilor lumii.

Vom participa activ la înfăptuirea deziderateloor întregii omeniri de a trăi într-o lume fără arme şi războaie, într-o lume a colaborării, egalităţii şi dreptăţii, a independenţei şi suveranităţii pentru toate naţiunile".

CORNELIU-ANTON COCIAŞU
MIHAI COROBEA

Perspectivele obţinerii acetilenei din cărbuni
Aspecte conjuncturale. I

C.Z.: 662.766:547.314.2

În ultimii ani, obţinerea acetilenei din cărbuni a început să fie studiată din nou. În prima parte a lucrării, se arată cauzele care au dus la relansarea fabricării acetilenei din cărbuni, via carbid. Se descrie fabricarea carbidului cu ultimele noutăţi aduse tehnologiei şi căile pentru reducerea costurilor de fabricaţie.

The study of acetylene manufacturing from coal has been lately resumed. In the first section of the paper the causes which determined the resumption of the acetylene manufacturing from coal via carbide are presented. The manufacturing of the carbide, the latest improvements to the method and the ways of reducing the costs are described.

В последние годы вновь началось изучение получения ацетилена из угля. В первой части работы показаны причины, которые привели к возобновлению производства ацетилена из угля, через карбид. Описано производство карбида, включая последние технологические новости и пути снижения затрат на производство.

Acetilena, datorită triplei legături din moleculă, are o mare reactivitate chimică, ceea ce permite obţinerea unei game variate de produse chimice. Prin adiţia directă la tripla legătură, se obţin atît monomeri ca acetatul — şi clorura de vinil, acrilonitrilul, cît şi unii intermediari ca aldehida acetică, acidul acetic, 1,4-butandiolul etc. De asemenea, se utilizează ca materie primă la fabricarea unor medicamente, pesticide, uleiuri rezistente la temperaturi joase etc. În figura 1, se prezintă schema fluxului tehnologic cu direcţiile de valorificare a acetilenei.

Descoperită în anul 1862 de F. Wöhler, acetilena a devenit o materie primă de bază după anul 1905, cînd Wacher a obţinut primii produşi industriali plecînd de la aceasta. Pînă în anii '50, chimia acetilenei şi a derivaţilor vinilici a constituit factorul stimulator al dezvoltării industriei chimice din ţările dezvoltate. În tabelul 1, se arată etapele mai importante de dezvoltare a chimiei acetilenei [1].

După anul 1953, acetilena, ca materie primă, a început să piardă din importanţă, datorită preţului scăzut al petrolului şi a construirii de instalaţii mari de piroliză a derivatelor petroliere de la 50 000—500 000 t/an. Totodată, tehnologiile care folosesc acetilenă au fost înlocuite cu cele pe bază de alchene—etenă, propenă, butene [2, 3]. Etena, de exemplu, este o materie primă mai versatilă decît acetilena deoarece, prin reacţii chimice se poate transforma în produse valoroase, ca oxid de etilenă şi glicoli, polietenă, etilbenzen, stiren, etanol, aldehidă acetică, etc. De asemenea, prin piroliza produselor petroliere, alături de etenă, rezultă şi alte coproduse importante ca propenă, butene, butadienă, arene etc. Efectele economice sînt mai mari decît în cazul obţinerii acetilenei, cu excepţia unor cazuri cînd există posibilitatea de a alege, ca materie primă pentru unele sinteze, între etenă, propenă şi acetilenă [4].

În S.U.A., în anul 1983, din totalul producţiei de 3,2 mil. t clorură de vinil, numai 4,5% s-a obţinut din acetilenă [5], în timp ce în ţările Europei Occidentale, dintr-un total de 5,8 mil. t clorură de vinil obţinută în anul 1980, numai 10% rezulta din acetilenă, iar restul din etenă [6]. Acetatul de vinil utilizat, mai ales, la fabricarea vopselelor sub formă de poliacetat de vinil, polivinilbutiral, polivinilformal, poli-

Tabelul 1

DEZVOLTAREA CHIMIEI ACETILENEI

Data	Sinteză/Produs	Autor sau firmă
1905	Producţia industrială de: — tetracloretenă — tricloretenă — hexacloretenă — dicloretenă	Wacher Griesheim Electron
1912	Sinteza acetatului de vinil şi a clorurii de vinil	Klatte (Griesheim)
1916—1918	Producţia industrială de aldehidă acetică	Wacher Knapsack Lonza-Werke
1919	Producţia industrială de etanol, aldol, aldehidă crotonică, butanol	BASF
1925	Sinteza butadienei	Hoechst BASF
După 1925	Lucrări sistematice de: — vinilare — etilinare — ciclizare — carbonilare	Reppe (BASF)

Chim. CORNELIU-ANTON COCIAŞU, Ministerul Industriei Chimice şi Petrochimice — Bucureşti.
Ing. MIHAI COROBEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

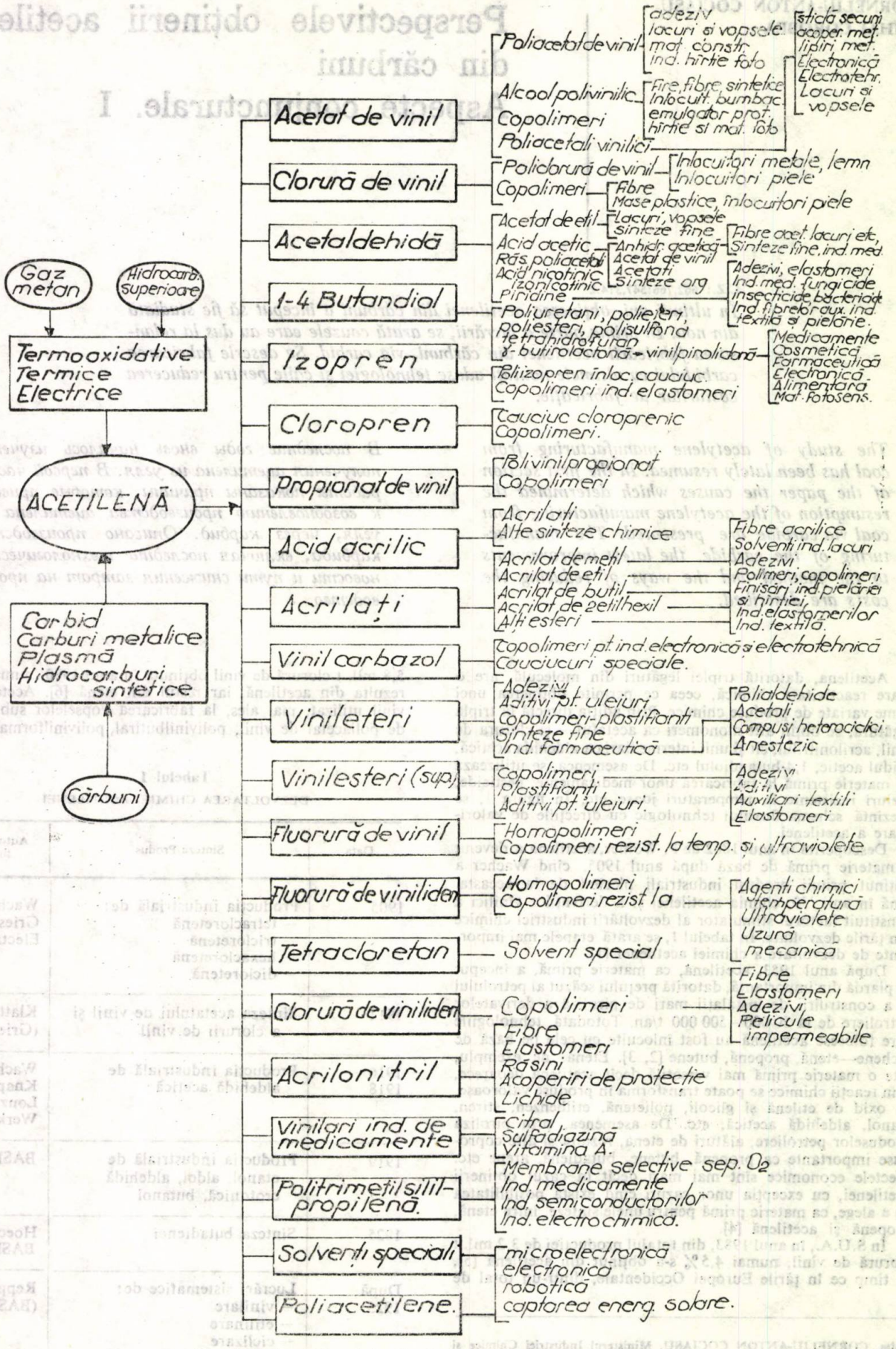


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic de valorificare a acetilenei.

vinilalcool etc. s-au obținut mult timp din acetilenă. În S.U.A., fabricarea celor 9 mil. t de acetat de vinil s-a bazat pe etenă [5], iar în Europa Occidentală, unde există capacități de 0,5 mil. t, 50% din acest produs s-a fabricat din acetilenă [6]. Acrilonitrilul, cloroprenul, aldehida acetică etc., se obțin, în prezent, integral sau în parte, din etenă și propenă.

În ultimii ani, ca urmare a majorării și fluctuației prețului hidrocarburilor, se manifestă, din nou, tendința de a se reveni la acetilenă pentru fabricarea produselor enumerate, concomitent cu creșterea capacităților de producție [6—8]. Aceasta se datorează utilizării acetilenei în noi domenii, ca, de exemplu, la obținerea produșilor intermediari ca alcoolul propargilic obținut prin reacția acetilenei cu aldehida formică, a 1,4-butandiolului (9), a tetrahidrofuranului etc., care se solicită în cantități din ce în ce mai mari. Astfel, în S.U.A., în anul 1983, s-a utilizat pentru fabricarea 1,4-butan-diolului 40% din acetilena fabricată [6, 10]. Un mare interes prezintă obținerea poliacetilenelor cu proprietăți semiconductoare [11—13], care se pot utiliza în construcția acumulatorilor electrici și a celulelor solare. Firma Koatsu Gasu obține din acetilenă de mare puritate (99,9999%) poliacetilene, care se pot folosi, printre altele, la fabricarea bateriilor solare [14]. Poli(trimetilsililpropena), un derivat al acetilenei cu conținut de silicon, se utilizează ca membrană pentru îmbogățirea cu oxigen a aparaturii medicale din spitale, pentru cuptoarele industriale, ca membrane separatoare de gaze, datorită capacității sale de transmitere a oxigenului, semiconductor etc. [15]. Acetilena se utilizează pentru fabricarea industrială a izoprenului prin condensare cu acetona [16] și a vinilcarbazolului, prin reacția cu carbazol [17].

În figura 2, se prezintă schema obținerii acetilenei din cărbuni prin diverse procedee.

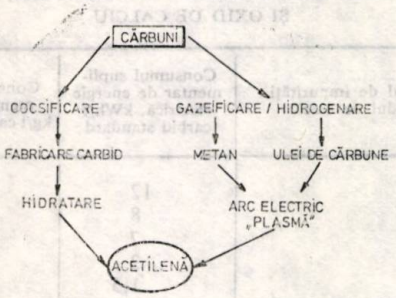


Fig. 2. Procedee de obținere a acetilenei din cărbuni.

Obținerea acetilenei din cărbuni via carbid

Carbidul (carbura de calciu) a fost obținută de Wöhler în anul 1862 prin încălzirea, la temperatură foarte ridicată, a unui aliaj de zinc și calciu cu cărbune. Industrial, s-a fabricat după ce s-a pus la punct tehnica și tehnologia obținerii temperaturilor înalte și o concentrare mare de căldură, cu ajutorul curentului ieftin [18, 19].

Metoda de obținere a acetilenei din carbid se bazează pe procedeul electrotermic convențional de fabricare a acestuia din oxid de calciu(var) și cărbune, prin reacția endotermă brută:

$$CaO + 3C \rightleftharpoons CaC_2 + CO \quad \Delta H_{299}^\circ = +466 \text{ kJ/mol}$$

urmată de gazeificarea la acetilenă printr-o reacție exotermă:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightleftharpoons C_2H_2 + Ca(OH)_2 \quad \Delta H_{290}^\circ = -125 \text{ kJ/mol}$$

Reacția de formare a carbidului are loc în două etape [20]. La temperatura arcului electric, oxidul de calciu este redus de cărbune la calciu metalic, care reacționează apoi cu cărbunele nereacționat pentru a da carbid, după ecuațiile:

$$CaO_{(s)} + C_{(s)} \rightleftharpoons Ca_{(g)} + CO_{(g)}$$

$$Ca_{(g)} + 2C_{(s)} \rightleftharpoons CaC_{2(s,l)}$$

În carbidul primar rezultat, se dizolvă continuu oxidul de calciu, care reacționează cu cărbunele, cu formarea de noi cantități de carbid. Reacția este favorizată de prezența fazei lichide (topitură), care apare la temperatura de circa 1 600°C. Descompunerea carbidului format are loc la temperaturi de peste 2 500°C.

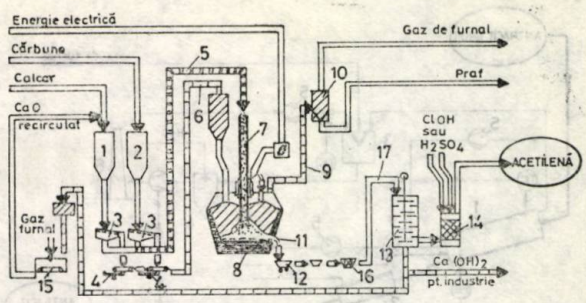


Fig. 3. Schema integrată a unei instalații de fabricare a acetilenei din cărbuni via carbid:

1 — calcinare calcar; *2* — cocsificare cărbune; *3* — sortare; *4* — brichetare; *5* — încărcare pastă Soederberg; *6* — încărcare var; *7* — electrod cav; *8* — cuptor de carbid; *9* — evacuare gaze de reacție; *10* — scruber purificare și răcire; *11* — gură de descărcare; *12* — transportor de carbid: *13* — generator de acetilenă; *14* — purificare acetilenă cu acid sulfuric sau hipoclorit; *15* — calcinator; *16* — concasare carbid; *17* — alimentator de carbid.

$$2CaO_{(s,l)} + CaC_{2(s,l)} \rightleftharpoons 3Ca_{(g)} + 2CO_{(g)}$$

În figura 3, se prezintă schema unei instalații integrate de fabricare a acetilenei din cărbuni via carbid, iar, în figura 4, schema fluxului tehnologic de obținere a acetilenei din cărbuni via carbid.

Fabricarea carbidului necesită materii prime cu conținut ridicat de carbon. În S.U.A., cocsul metalurgic este sursa principală de carbon, datorită conținutului mare de carbon fix și a cantității mici de produse volatile, în timp ce în U.R.S.S. pînă la 75% din șarja cuptorului este constituită din antracit. În țările din Europa și în țara noastră, s-a folosit în trecut mangalul (cărbunele de lemn), iar, în prezent, amestecurile de cocs-antracit în raport de 3:1, în timp ce în Africa de Sud, care are rezerve de cărbuni superiori, se utilizează în exclusivitate antracitul. Se poate folosi cocs din șisturi bituminoase și lignit carbonizat la temperaturi de 425°C, atît ca sursă de carbon, cît și pentru a furniza o parte din oxidul de calciu. Nu se recomandă utilizarea cocsului de petrol, din cauza conținutului mare de substanțe volatile [21] și a prețului ridicat. Cărbunele care se utilizează pentru fabricarea carbidului se pirolizează (calcinează) într-un cuptor rotativ, în scopul obținerii cocsului. De regulă, se utilizează un cărbune cu o compoziție aproximativă, în greutate: umiditate 17,5%, cenușă 9,9%, materii volatile 42%, carbon fix 48% și cu compoziția elementară; carbon 70%, hidrogen 5,4%, azot 1%, sulf 5%, oxigen 8,1% și cenușă 9,9%. Compoziția cocsului rezultat este următoarea; carbon fix 85—90%, cenușă 9—12%, sulf maxim 1—1,3%, fosfor maxim 0,05% și alți compuși circa 1,5% [22]. Cărbunii pierd prin piroliză circa 40% din greutatea lor, care se transformă într-un gaz cu compoziția; hidrogen 53%, metan 32%, oxid de carbon 6%, alchene C_2—C_4 4%, azot 3%, dioxid de carbon 1,8%, și oxigen 0,2% (22). Gazul rezultat de la calcinarea cărbunilor are o putere calorifică de 200 kJ/Nm³, care se poate recupera și utiliza pentru producerea aburului într-o centrală electrică, se poate arde drept combustibil sau chimiza.

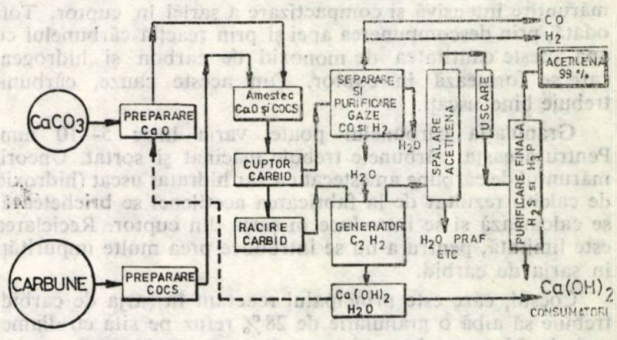


Fig. 4. Schema fluxului tehnologic de fabricare a acetilenei din cărbuni, via carbid

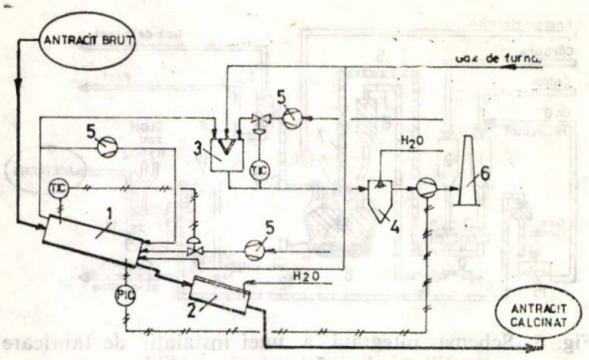


Fig. 5. Schema instalației de calcinare a antracitului: *1* — cuptor rotativ; *2* — tobă de răcire; *3* — cameră de combustie; *4* — scruber de răcire; *5* — arzător cu aer; *6* — coș.

În cazul utilizării ca sursă de carbon a antracitului, ca în Africa de Sud, acesta se usucă într-un cuptor rotativ la temperatura de 800°C (fig. 5) pentru a se obține un produs cu un conținut de 10—12% substanțe volatile și o umiditate remanentă de maxim 1%. Gazul rezultat din procesul de calcinare se poate utiliza, parțial, pentru aprinderea cuptorului rotativ, iar excesul pentru generarea aburului. În țările tropicale cu disponibilități mari de biomasă, sursa de carbon o constituie mangalul din specii de plante cu creștere rapidă cu un conținut de 15—20% substanțe volatile. Deoarece substanțele volatile într-un cuptor de carbid dezvoltă o mare cantitate de gaze, care împiedică buna funcționare a acestuia, masa se supune unei faze de uscare și calcinare. Pentru a se ajunge la granulația și rezistența mecanică necesară, uneori, se adaugă o fază de peletizare, care, duce, însă, la ridicarea costurilor de fabricație a carbidului [1]. Ca sursă de carbon pot servi și lignitii [3].

Piroliza cărbunilor nu se poate realiza economic într-o singură treaptă, din cauza produselor reziduale rezultate de la cocsificare și/sau problemelor datorate cenușilor. În cazul în care piroliza cărbunilor este o fază integrată în procesul de fabricare a carbidului, se pot reduce cheltuielile [2]. Astfel, căldura acumulată la piroliză se menține în cărbunele care intră în șarja de fabricare a carbidului și, astfel, se reduce necesarul de energie. În cazul introducerii cărbunilor în cuptorul de carbid la temperatura de 900°C, consumul de energie se poate reduce cu pînă la 17%.

Cărbunii pot avea un conținut destul de ridicat de cenușă și sulf. Sulful nu creează probleme deosebite, dacă este reprezentat în cea mai mare parte de sulf legat organic, dar sulful piritic reacționează cu siliciul, cu formare de ferosiliciu, care ridică probleme. Astfel, în cuptoarele de carbid cu funcționare continuă, pe vatra acestora se formează un depozit de ferosiliciu, motiv pentru care cuptorul trebuie reînzidit o dată la 2—4 ani. Pirita din cărbuni se poate îndepărta ușor prin flotație, dar această operație nu este întotdeauna, necesară. Cenușa rezultată din cărbuni trebuie să conțină cît mai mult oxid de calciu și cît mai puțin oxizi de fier și de aluminiu, impurități care se găsesc în șisturile cărbunoase și în lignitii. Unii cărbuni bituminoși au cenuși bogate în calciu. Un anumit conținut de umiditate în cărbuni duce la inactivarea oxidului de calciu, urmată de o mărunțire intensivă și compactizare a șarjei în cuptor. Totodată, prin descompunerea apei și prin reacția cărbunelui cu apa, crește cantitatea de monoxid de carbon și hidrogen, care se formează în cuptor. Din aceste cauze, cărbunii trebuie bine uscați.

Granulația cărbunelui poate varia între 5—10 mm. Pentru aceasta, cărbunele trebuie măcinat și sortat. Uneori, măruntul de cărbune amestecat cu var hidratat uscat (hidroxid de calciu) rezultat de la fabricarea acetilenei se brichetează, se calcinează și se introduce în șarja din cuptor. Reciclarea este limitată, pentru a nu se introduce prea multe impurități în șarja de carbid.

Cocsul, care este principalul reactant în șarja de carbid, trebuie să aibă o granulație de 28% refuz pe sita cu diametrul de 25 mm. Această granulație este necesară pentru a asigura permeabilitatea șarjei din cuptor și pentru a permite degajarea oxidului de carbon rezultat din reacție. Se poate folosi un amestec de 70% cocs și 30% antracit. Păstrarea acestei proporții este impusă și de conductibilitatea electrică a cocsului, care asigură închiderea arcului electric prin șarjă și partea inferioară a cuvei cuptorului.

Antracitul a cărui granulație este cuprinsă între 3—15 mm, de regulă, nu depășește 30% din amestecul de cărbune, deoarece micșorează capacitatea de absorbție a oxidului de carbon în baia de topitură de carbid, creînd, pe lîngă aceasta, pericole în exploatarea cuptorului de carbid prin răbufniri sau explozii.

Carbonatul de calciu (calcarul), din care se obține oxidul de calciu, trebuie să aibă, în mare, următoarea compoziție în greutate: $CaCO_3$ 95—97%, SiO_2 1,5%, MgO 1%, Fe_2O_3 + $+Al_2O_3$ 1%, S 0,1% și P 0,006%.

Oxidul de calciu, utilizat la fabricarea carbidului, trebuie să aibă următoarea compoziție în greutate: CaO 95—97%, CO_2 1—2%, $Al_2O_3+Fe_2O_3+SiO_2$ 3% maxim, MgO 1% maxim și P 0,004% maxim.

Oxizii de aluminiu și de siliciu, ca impurități, consumă energie fără a se transforma în compuși utili și reduc randamentul termic al cuptorului. Totuși, o cantitate de 1—2% din aceste impurități au efect fondant și favorizează curgerea carbidului din cuptor. Fosforul este o impuritate nedorită, deoarece apare în carbid, iar, prin reacția cu apa, formează hidrogenul fosforat (fosfina) cu miros specific, dezagreabil și, totodată, toxic. Pe baza unor experimentări efectuate în U.R.S.S., în tabelul 2 se prezintă consumul suplimentar

Tabelul 2

CONSUMUL SUPLIMENTAR DE ENERGIE ELECTRICĂ ȘI DE COCS RAPORTAT LA CANTITATEA DE IMPURITĂȚI DIN COCS ȘI OXID DE CALCIU

Conținutul de impurități din oxidul de calciu	Consumul suplimentar de energie electrică, kWh/t carbid standard	Consumul suplimentar de cocs kg/t carbid standard
MgO	12	0,4
Al_2O_3	8	0,5
SiO_2	7	0,5
Fe_2O_3	2	0,3
CO_2	1,5	0,27
Cocs = 100% C		
Conținut de cenușă 1%	57	—
Conținut de umiditate 1%	19	—

de energie electrică și de cocs raportat la cantitatea de impurități din cocs și oxidul de calciu [23]. Oxidul de calciu se obține, de obicei, într-o instalație integrată cu cea de fabricare a carbidului.

Pentru fabricarea carbidului, cărbunele se amestecă cu bulgării de oxid de calciu în proporție de 55—65% la 45—35%. Cu cît proporția de cărbune este mai mare, cu atît carbidul va fi mai concentrat. Temperatura de reacție în cuptorul electric cu arc este între 1 800—2 200°C. Bilanțul de materiale și de energie pentru obținerea unei tone de carbid este dat în tabelul 3 [1]. Schema cuptorului de carbid este redat în figura 6. Amestecul de materii prime se trimite la cuptor cu ajutorul unui sistem de încărcare. Oxidul de calciu trebuie introdus, pe cît posibil, direct din cuptorul de calcinare, ceea ce are ca efect reducerea necesarului de energie. În cuptor, șarja este încălzită pînă la temperatura de reacție.

Pentru controlul producției de carbid, sînt necesare date cu privire la conținutul acestuia în topitură. Automatizarea procesului pentru măsurarea temperaturii de formare a carbidului, calitativ și cantitativ, întîmpină dificultăți. În condiții corespunzătoare alese, există o corelație între conținutul de carbid al topiturii și temperatura acestuia. Această corelație a fost dovedită prin măsurători de temperatură cu ajutorul termografiei TV și prin determinări succesive ale conținutului de carbid în topitură în timpul curgerii. Pe

Tabelul 3

BILANȚUL DE MATERIALE ȘI DE ENERGIE PENTRU OBȚINEREA UNEI TONE DE CARBID

Intrări, kg	Cantitate	Ieșiri, kg	Cantitate
Oxid de calciu 95%	950	Gaz de cuptor	451
Cocs calcinat cu 10% cenușă	550	400 m³	60
Masă de electrozi	15	Conținut de praf în gazul de cuptor 150 g/m³	
Consum de fier	1	Ferosiliciu 15%	5
		Carbid	1 000
Total, kg	1 516	Total, kg	1 516
Energie electrică, kWh	3 300		

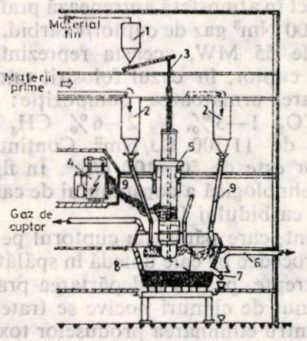


Fig. 6. Schema cuptorului de fabricat carbid:
1 — buncăr de alimentare material mărunt; *2* — buncăr alimentare cuptor; *3* — sistem de electrozi cavi; *4* — transformator; *5* — sistem hidraulic de glisare; *6* — colector de gaz; *7* — gură de descărcare carbid; *8* — cuptor de carbid; *9* — sistem de alimentare cu energie electrică.

această bază, s-a dezvoltat o tehnică pentru controlul și determinarea conținutului de carbid în topitură [24]. În general, valorile care trebuie măsurate se pot determina cu suficientă acurateţe numai prin măsurarea prin mai multe metode. Aceste metode sînt determinate, mai ales, de măsurarea lungimii electrodului [25].

Cu cît este mai ridicată temperatura din cuptor, cu atît va fi mai mare puritatea carbidului.

Cuptoarele moderne pentru fabricarea carbidului sînt construite din materiale rezistente la temperaturi ridicate, închise ermetic și prevăzute cu trei transformatoare monofazice, sau cu un singur transformator trifazic, cu electrozi cavi (goi), cu răcire în lingotiere, dispozitiv de recuperare a gazului de cuptor și de separare a prafului antrenat. Cuptoarele funcționează la o tensiune de 75—250 V cu curent trifazic de 50 000—125 000 A, cu un factor de putere de 0,80—0,95 alimentați prin trei electrozi conectați în circuitul delta (electrozi în triunghi). În mod normal, cuptoarele sînt proiectate pentru o capacitate de 60 MW, adică o capacitate de 150 000 t/an carbid standard*). Cînd se folosesc trei transformatoare monofazice, ele se pot aranja simetric, reducîndu-se astfel pierderile de reductanță și, totodată, se pot întreține ușor. Cuptoarele de mare capacitate sînt conectate la sarcină prin setul de comutatoare din partea opusă a transformatorului și, dacă există vreo defecțiune în funcționare, pot fi întrerupte prin decomutare de la sarcina nominală, fără a periclita alimentarea de la rețea.

Cuptoarele închise cu o etanșare, în general, rectangulară prezintă următoarele avantaje: reducerea substanțială a poluării cu praf și CO; recuperarea căldurii, investiții reduse; recuperarea totală a CO; reducerea consumului de electrozi care nu mai vin în contact direct cu aerul. Un dezavantaj este faptul că sistemul necesită utilizarea de materii prime de puritate avansată. În cazul cuptoarelor deschise, gazele de cuptor, în special CO, se evacuează direct în atmosferă, ceea ce reprezintă o pierdere.

Cuptoarele utilizate pentru fabricarea carbidului sînt de două tipuri; pentru turnat lingouri și cu scurgere continuă. Cuptorul este prevăzut cu guri de golire pentru evacuarea carbidului topit, de regulă, cîte una în fața fiecărui electrod. Pentru ferosiliciu, se poate prevedea o deschidere de evacuare separată, sub găurile de evacuare a carbidului. Evacuarea carbidului se poate face în mod continuu sau intermitent, prin una sau toate cele trei guri de evacuare.

Un cuptor mijlociu cu o capacitate de 150 t/zi carbid, de exemplu, este executat dintr-o manta de oțel cu diametrul de 9 m și înălțimea de 3 m, protejată la interior cu cărămizi refractare, iar vatra este acoperită cu blocuri de grafit, pînă la o grosime de 1—1,5 m. Uneori, se utilizează o cremalieră la partea inferioară a cuptorului, care permite rotirea acestuia la viteze de la o rotație în 18 ore pînă la o rotație în 5 zile. Capacul cuptorului se sprijină pe partea superioară a mantalei pe un canal umplut cu nisip și este susținut de sus. Capacul cuptorului este un element complicat care cuprinde orificii pentru electrozi, pîlniile de alimentarea șarjei și conductele pentru evacuarea gazului de cuptor. Capacul este construit din oțel antimagnetic pentru ca pierderile de histerezis să fie cît mai mici. Capacul este prevăzut cu un sistem de răcire costisitor. Partea inferioară a cuptorului de carbid se aseamănă cu cuptoarele folosite în metalurgie.

Electrozii utilizați la fabricarea carbidului sînt cu autoardere (Soederberg) și pătrund în cuptor pe la partea superioară. Ei sînt protejați de o manta din tablă de oțel carbon cu o grosime de 2—3 mm. Electrozii se formează în mod continuu prin umplerea unor noi segmenți de manta cu o pastă de electrozi, care este cocsificată la temperatura cuptorului. Pasta de electrozi este fabricată din antracit, huilă cocsificabilă, sau cărbune de retortă liat cu gudron de huilă. Sub vîrfurile electrozilor, se formează o baie de carbid topit. În momentul în care crește volumul băii topite, scade rezistența electrică dintre electrozi și aceştia trebuie ridicați printr-un reglaj hidraulic, pentru a menține viteza de funcționare sau se evacuează carbidul. Cu cît este mai mare rezistența electrică, cu atît este mai ridicată temperatura. Punctul de topire al carbidului pur este de 2 300°C, pentru carbidul de 85% este de 1 800°C, iar pentru carbidul de 70% este de 1 780°C. Carbidul din comerț are, de regulă, un conținut de 80% [1].

O inovație în fabricarea carbidului a fost introducerea electrozilor cavi în anul 1957 în S.U.A. În Europa, electrozii cavi s-au folosit pentru prima oară în anul 1961, la cuptorul de carbid de la Trostberg din R.F.G. construit de firma Demag, cu o putere de 69 MW, respectiv cu o capacitate de 173 000 t/an. Electrozii cavi utilizați în cuptoarele de mare capacitate au avantajul că permit folosirea prafului de cărbune în șarja cuptorului, prin îmbunătățirea uniformității temperaturii în cuptor. În felul acesta, pînă la 25% din șarjă poate fi constituită din praf de cărbune. Oxidul de carbon rezultat din reacție are rolul de a menține particulele de cărbune în suspensie. Electrozii cavi reduc temperatura electrodului comparativ cu electrozii standard Soederberg și, totodată, se reduce consumul de electrozi (la electrozii Soederberg consumul este între 14—26,8% kg/t carbid).

Carbidul rezultat se scurge sub formă lichidă în lungul unui canal, la temperatura de aproximativ 2 000°C, în lingotiere basculante. După răcire, acestea se golesc și carbidul se lasă circa 24 h în hala de răcire. Procesul de descărcare este, în întregime, mecanizat. Blocurile de carbid rezultate, care se detașează ușor, se mărunțesc. Fracțiunile mai grosiere se comercializează, iar materialul fin se amestecă cu apa în gazeificatoare pentru formarea acetilenei. În figura 7, se prezintă schema procesului de răcire și concasare a carbidului. Lingotierele se golesc imediat ce s-a format o

Fig. 7. Schema procesului de răcire și concasare a carbidului:
1 — suprafața de răcire; *2* — concasor carbid; *3* — turn separare material concasat.

* MW instalație este echivalent cu fabricarea a 2 500 t/an carbid standard (c.s.). Dintr-un kg carbid standard se obțin 300 l acetilenă.

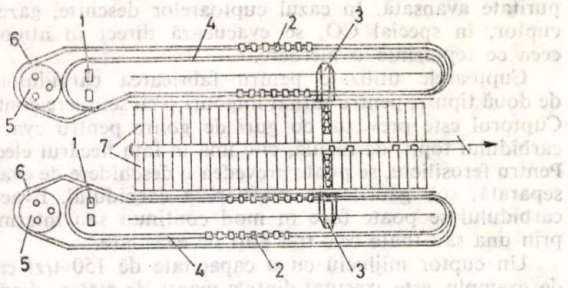


Fig. 8. Schema instalației de răcire a carbidului:
1 — stație de transport lingotiere; *2* — tren lingotiere; *3* — mecanism de descărcare; *4* — sistem de alimentare; *5* — cuptor de carbid; *6* — descărcare carbid: *7* — suprafața de răcire.

crustă rigidă. Blocurile se depozitează pe o suprafață oblică și, prin apăsare, pe un transportor cu plăci sînt dirijate fie la un turn de spargere fie la un concasor. În figura 8, se vede schema de montaj pentru două cuptoare de carbid cu amplasarea liniilor de lingotiere, a suprafețelor de răcire și a transportului cu plăci. Sistemul de răcire a carbidului în lingotiere, în formă de blocuri, are avantajul că se obține un produs a cărui calitate, exprimată în litraj (randament acetilenă 280—300 l/kg carbid) este foarte bună. Prin acest sistem, se reduce pierderea de carbid prin hidratarea cu aerul atmosferic cu aproximativ 4—6% și, prin urmare, crește producția de acetilenă cu aceeași valoare. Procedeul este costisitor, din cauza timpului lung de răcire. În topitura de carbid fierbinte, la temperatura de circa 2 000°C, se pierde 27% din energia introdusă, după cum se vede în figura 9, care reprezintă diagrama Sankey. Este de dorit ca operația de răcire a carbidului să se modernizeze, prin recuperarea avansată a căldurii, în scopul reducerii consumului global de energie pe tona de acetilenă și totodată, să se ajungă la o productivitate mai mare a muncii.

Sistemul de răcire a carbidului cu tamburi, mai puțin utilizat în instalațiile mai noi, se folosește la VEB Buna Werke-Schkopau (R.D.G.) și la Uzina Chimică II din Beijing (R. P. Chineză). Acest sistem de răcire a carbidului are dezavantajul că se pierde o parte din energia sistemului și randamentul este mai scăzut, din cauza reacției cu azotul cu formare de cianamidă de calciu cît și a costurilor de întreținere și reparații mari. Din acest motiv, procedeul menționat nu s-a extins în multe instalații. Sistemul de răcire cu bandă de turnat blocuri s-a aplicat la instalația de carbid Pechiney din Saint Auban (Franța) și se mai folosește, încă, de Cyanamid (Canada). În acest sistem de răcire, topitura de carbid curge direct prin gura de evacuare în lingotiere de turnare, aflate pe un transportor cu mișcare lentă. Blocurile de carbid se răcesc la temperatura de 400°C și sînt transportate la concasor. Dacă pe bandă se amplasează suprafețe de încălzire, care folosesc, parțial, energia radiantă, se poate recupera avantajos căldura. Carbidul se mai poate răci prin pulverizare într-un flux de gaz, din care se recuperează căldura. Prin aplicarea acestui sistem de răcire, se elimină faza de mărunțire a carbidului. Acest sistem de răcire se aplică la instalațiile din metalurgia pulberilor. În figura 10 se prezintă schematic sistemele de răcire a carbidului comparativ cu sistemul în lingotieră [26].

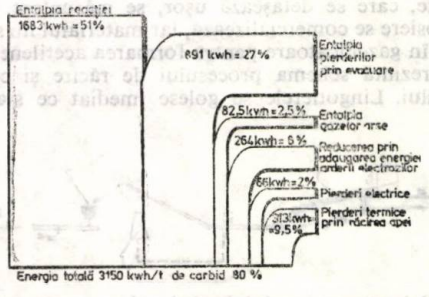


Fig. 9. Bilanțul energetic al unui cuptor închis (diagrama Sankey).

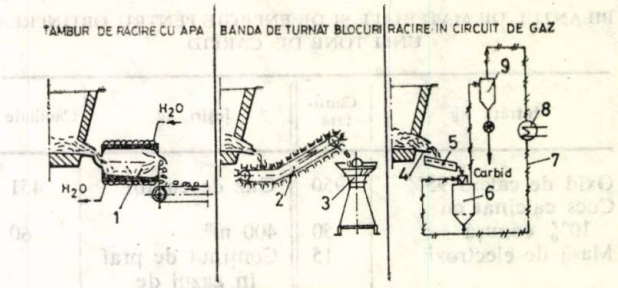


Fig. 10. Schema diferitelor sisteme de răcire a carbidului:
1 — tambur de răcire; *2* — bandă de tăiat blocuri; *3* — instalație de concasare conică; *4* — gură de descărcare carbid; *5* — sistem de evacuare; *6* — rezervor granulare; *7* — instalație de recirculare gaze; *8* — recuperator de căldură; *9* — buncăr de carbid.

Închiderea cuptorului de carbid s-a aplicat, la început, ca o metodă de protecție a mediului înconjurător. Fără închidere, oxidul de carbon, rezultat din reacție, arde la partea superioară a cuptorului oxidîndu-se la dioxid de carbon, care ieșind direct în atmosferă antrenează prafuri și impurități. Rezultă circa 400 Nm³ gaz de cuptor/t carbid. La exploatarea unui cuptor de 55 MW, aceasta reprezintă 6 500 Nm³/h. Gazul brut de cuptor, în cazul folosirii unor materii prime de calitate, are următoarea compoziție: CO 80—90%, H_2 8—15%, CO_2 1—3%, N_2 2—6%, CH_4 0,5% cu o putere calorifică de 11 300 KJ/Nm³. Conținutul de praf în gazul de cuptor este de 50—100 g/m³. În figura 11, se prezintă schema tehnologică a consumului de carbon în procesul de fabricare a carbidului [2].

Gazul efluent, care părăsește cuptorul pe linia de gaz, se purifică prin procedee pe cale umedă în spălătoare tip Venturi cu mai multe trepte, pentru îndepărtarea prafului. Apa reziduală cu conținut de cianuri nocive se tratează chimic și se deșlămează, pentru eliminarea produselor toxice. Praful, care are un conținut de 50—60% oxid de calciu și 15—20% oxid de magneziu, se poate utiliza ca îngrășămînt în agricultură.

SKW Trostberg AG utilizează o metodă de purificare a gazului de cuptor pe cale uscată cu un filtru de gaze calde, după cum se arătă în figura 12. În acest sistem, gazul de

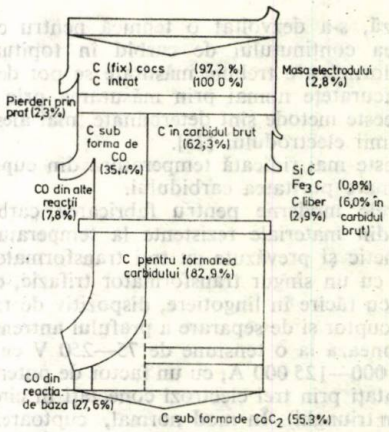


Fig. 11. Schema tehnologică a consumului de carbon în procesul de fabricare a carbidului.

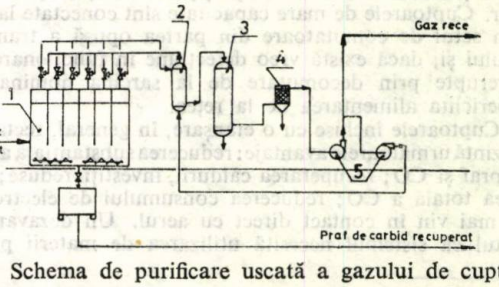


Fig. 12. Schema de purificare uscată a gazului de cuptor:
1 — filtru; *2* — preîncălzitor; *3* — răcitor; *4* — separator; *5* — suflantă de gaze.

cuptor cu temperatura de 700°C se răcește într-un schimbător de căldură cu țevi prevăzute cu nervuri la temperatura de circa 500°C, înainte de a trece la bateria de filtre. Elementele de filtrare sînt din ceramică și se curăță prin suflare inversă cu gaz curat. Praful rezultat, din care s-au eliminat impuritățile organice și cianurile, se folosește ca îngrășămînt în agricultură.

Purificarea uscată face posibilă, în viitor, utilizarea conținutului de căldură din gazele de cuptor, ceea ce prezintă avantaje nete față de purificarea umedă.

O modernizare a cuptoarelor de carbid o constituie introducerea calculatoarelor de proces. După cum se cunoaște, uzinele electrice lucrează cu atît mai economic cu cît sînt încărcate mai uniform. Cuptoarele de carbid pot fi exploatate mai rațional coborînd din puterea nominală a acestora pînă la 40% și sînt folosite ca mari consumatoare pentru echilibrarea vîrfurilor de energie. Această funcție poate fi preluată de un calculator. Pentru curentul excedentar, tarifele sînt deosebit de avantajoase, iar cheltuielile pentru costul energiei electrice influențează direct cheltuielile de fabricare a carbidului. Pentru a obține o cantitate de produs uniform, trebuie să se coreleze mai mulți parametri, începînd de la dozarea șarjei în cuptor pînă la nivelul electrozilor și al ritmului de alimentare. Acest lucru se poate rezolva prin introducerea unui calculator, ca, de exemplu, la SKW Trostberg [23].

Dacă se utilizează o materie primă de calitate, cu o granulație optimă în șarjă, cuptorul se poate automatiza. Prin aceasta, poate crește viabilitatea economică a procesului de fabricare a carbidului.

Pentru reducerea consumurilor energetice de fabricare a carbidului, se fac cercetări intense în R.D.G., R.F.G., S.U.A. și Japonia. Începînd din anul 1960, BASF a testat un proces autotermic pentru obținerea carbidului într-o instalație demonstrativă cu o capacitate de 100 t/zi. În acest procedeu, se consideră că, prin utilizarea oxigenului tehnic, se poate obține carbid cu un preț mai scăzut decît prin procedeul convențional electrotermic și în cazul unui preț de achiziție mai convenabil pentru cărbune ca materie primă. Noua tehnologie va fi cu atît mai rentabilă cu cît oxidul de carbon rezultat (CO 95,5% și H_2 2%) va fi utilizat pentru chimizare.

Reacțiile care au loc în procedeul BASF sînt:

$$CaCO_3 + 11{,}36\ O_2 = CaC_2 + 10{,}36\ CO \qquad (1)$$

Dacă nu se obține, carbid, reacția bilanțului de gazeificare este:

$$3{,}68\ C + 1{,}68\ H_2O + O_2 = 3{,}68\ CO + 1{,}68\ H_2 \qquad (2)$$

Scăzînd 1,92 × (2) din (1) se obține reacția netă de fabricare a carbidului:

$$CaCO_2 + 4{,}25\ C + 1{,}75\ O_2 = \\ = CaC_2 + (3{,}25\ CO + 3{,}25\ H_2)$$

Energia totală consumată pentru obținerea carbidului, este, în teorie, calculată per tonă per procent carbid;

4,25 molC/mol CaC_2	= 26,4 GJ
1,75 mol O_2/95% mol CaC_2 =	2,6 GJ
	29,0 GJ

Procesul electrotermic convențional solicită circa 200—250 GJ/t carbid 100% incluzînd și obținerea oxidului de calciu prin calcinarea carbonatului de calciu. Desigur, acest rezultat teoretic nu poate fi obținut practic, dar oricum procedeul BASF este, din punct de vedere energetic, mai eficient și de perspectivă. Cu toate acestea, procedeul pune unele probleme de poluare a mediului ambiant, din cauza prafului [23].

Obținerea și purificarea acetilenei din carbid

Pentru obținerea acetilenei din carbid, se utilizează două procedee de hidratare — pe cale uscată și pe cale umedă. Generatoarele moderne de generare a acetilenei din carbid permit adăugarea apei în raport stoichiometric (pentru 1 t carbid, se utilizează 1 t apă) rezultînd hidroxid de calciu uscat cu un conținut de umiditate sub 5%. Circa jumătate din acest hidroxid de calciu se brichetează, se calcinează la oxid de calciu, care se recirculă la fabricarea carbidului, iar restul se poate utiliza ca material de construcție sau la fabricarea clorurii de var și a altor produse. Randamentul generatoarelor de acetilenă pe cale uscată atinge 96—98% și se utilizează în instalațiile de mare capacitate pentru producerea acetilenei în vederea reducerii costurilor.

Procedeele uscate sînt integrate tehnologic și energetic cu fabricația de carbid avînd, după cum s-a mai arătat, următoarele avantaje: posibilitatea recirculării hidroxidului de calciu la fabricarea carbidului cu reducerea corespunzătoare a necesarului de oxid de calciu proaspăt; economii de investiții; economii de energii primare pe tona de carbid și de acetilenă și costuri de producție mai mici.

Pentru instalațiile de mică capacitate procedeele de obținere a acetilenei sînt limitate ca utilizare și mai puțin recomandabile.

În procedeul umed, se lucrează în exces de apă, 8—10 părți apă la o parte carbid. Soluția de hidroxid de calciu, cu o concentrație de 10%, se decantează și produsul rezultat se folosește ca material de construcție sau în alte scopuri. În figura 13 este prezentată schema unui complex integrat de obținere a acetilenei din carbid.

Procedeele umede se aplică, mai ales, la instalațiile neintegrate cu fabricarea carbidului sau în instalații de capacități mici și medii pentru producerea acetilenei destinate sudurii, precum și în diferite variante pentru scopuri tehnologice în industria chimică de mic tonaj.

Avantajele procedeului de obținere a acetilenei din carbid pe cale umedă sînt: se pot aplica în instalații independente de fabricare a carbidului; excesul de apă în faza de hidratare conferă o siguranță în exploatare mărită și instalațiile sînt mai simplu de exploatat.

Acetilena obținută din carbid are o puritate de 99,6% și conține o parte din impuritățile materiilor prime sub formă de amoniac, hidrogen arseniat și praf de var inactiv, motiv pentru care trebuie purificat. Pentru aceasta, acetilena brută se trece printr-un turn de spălare cu lapte de var. Lichidul șlemuit care rezultă se folosește pentru gazeificarea carbidului. Impuritățile pot fi oxidate cu clor sau cu acid sulfuric. Ambele metode au, practic, aceleași efecte de purificare. Procedeul cu clor aplicat de Hoechst AG are un consum relativ mare de apă. Ca alternativă, se poate utiliza procedeul Linde de oxidare a impurităților cu acid sulfuric concentrat. În acest procedeu, amoniacul se transformă în sulfat de amoniu. Purificarea acetilenei cu acid sulfuric se poate urmări în figura 14. Hidrogenul fosforat se oxidează cu acidul sulfuric la acid fosforic. În această reacție, o parte din acidul sulfuric se reduce la dioxid de sulf, respectiv, la sulf. Produsele de reacție se evacuează cu acidul sulfuric sau se îndepărtează în coloane de spălare cu hidroxid de sodiu. Pentru ca purificarea să decurgă în bune condiții, este necesar ca separatorul de picături să funcționeze normal, motiv pentru care se utilizează o coloană umplută cu vată de sticlă. Pentru siguranță, se mai adaugă o coloană de adsorbție cu cărbune activ. Prin acest procedeu, hidrogenul fosforat este reținut în proporție de peste 99,5%, după cum se poate vedea în tabelul 4 [26].

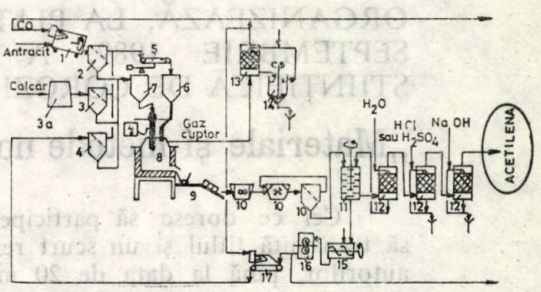


Fig. 13. Schema unui complex integrat de fabricare a carbidului și acetilenei:

1 — cuptor rotativ pentru calcinarea antracitului; *2* — sită antracit; *3* — sită var; *3a* — cuptor de var; *4* — sită var recirculat; *5* — stație de cîntare; *6* — buncăre; *7* — sistem cu electrozi cavi; *8* — cuptor carbid; *9* — răcire carbid; *10* — mărunțire și sitare carbid; *11* — generator acetilenă; *12* — purificare gaz acetilenă; *13* — spălare gaz de cuptor; *14* — sistem de purificare-apă spălare; *15* — umezire var; *16* — presă var; *17* — calcinare-brichetare var.

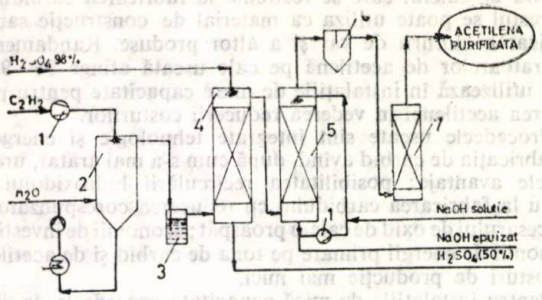


Fig. 14. Schema tehnologică a purificării acetilenei cu acid sulfuric:

1 — suflantă pentru acetilenă: *2* — scruber de răcire; *3* — închizător hidraulic; *4* — coloană de spălare cu acid sulfuric; *5* — coloană de spălare cu soluție de hidroxid de sodiu: *6* — demister; *7* — separator de picături (final) cu vată de sticlă.

Tabelul 4

PROCEDEUL LINDE DE PURIFICARE A ACETILENEI CU ACID SULFURIC

Impuritatea	Acetilenă brută	Acetilenă pură
Hidrogen fosforat (PH_3)	500—1000 p.p.m.	sub 5 p.p.m.
Compuși cu sulf ($SO_2 + SO_3$)	400—800 p.p.m.	sub 10 p.p.m.
Amoniac (NH_3)	500—1000 p.p.m.	sub 1 p.p.m.
Hidrogen arseniat (AsH_3)	10 p.p.m.	0,05 p.p.m.
Praf	sub 5 mg/m³	0

Amănunte în legătură cu obținerea acetilenei din carbid și metode de purificare se pot consulta în lucrările [19, 27, 28].

Bibliografie

1. BITTNER, D., BAUMANN, H., PEUCHERT, C., KLEIN, J. și JÜNIGEN, H., Kohle, Erdgas, Petrochemie, **34**, nr. 6, 1981, p. 237.
2. KIRKPATRICK, D. M., The Oil and Gas Journal, nr. 7, 1976, p. 138.
3. BELEAVSKI, V., Himia i Industria (R.P.B.), **49**, nr. 7, 1977, p. 310.
4. VERDE, L., RICCARDI, R. și MORENO, S., Hydr. Proc. nr. 1, 1978, p. 159.
5. * * * Chem. and Eng. News, **62**, nr. 24, 1984, p. 35.
6. PONOMAREVA, V. T., și ROBKINA, A. L., Himiceskaia Promîșlenosti za Rubejom, nr. 3, 1986, p. 42.
7. * * * Europ. Chem. News, **36**, nr. 967, **1981**, p. 19.
8. * * * Europ. Chem. News, **38**, nr. 1126, **1982**, p. 12.
9. COCIAȘU, C. — A. și COROBEA, M., Rev. Chim. (București), **29**, nr. 5, 1978, p. 401.
10. * * * Chem. Market Reporter, 225, nr. 14, 1984, p. 54.
11. SIMIONESCU, C. și colab., „Tratat de chimia compușilor macromoleculari", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
12. SIMIONESCU, I. C. și GRIGORAȘ, M., „Poliacetilene", Ed. Tehnică, București, 1987.
13. ANGELESCU, E., „Lucrare de doctorat", Universitatea din București, 1966.
14. * * * Japan. Chem., **7**, nr. 12, 1984, p. 7.
15. * * * Tehnocrat (Japonia), **17**, nr. 7, 1984, p. 80.
16. VELEA, I. și MIHAIL, R., „Tehnologia sintezei monomerilor", Ed. Tehnică, București, 1966.
17. MIHAIL, R., „Sinteze de monomeri", Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1967.
18. WINNACKER, K. și KÜCHLER, L, Tehnologie chimică anorganică, 2, Ed. Tehnică, București, 1962.
19. * * * Enciclopedia de chimie, 2, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
20. RUFF, O. și FORSTER, E., Z. anorg. allg. Chem. 131, 1923, p. 321.
21. KIRK-OTHMER, „Encyclopedia of Chemical Technology", ediția a 3-a, **4**, John Wiley and Son.
22. PĂRĂUȘANU, V., COROBEA, M. și MUSCA, G., „Economia hidrocarburilor", Ed. Științifică și Enciclopedică, **1**, București, 1980.
23. * * * Prospects for Development of Carbochemistry in the ECC Region, United Nations, Economic and Social Council, Economic Commission Industry Committee, 1981.
24. KIRSCH, D., ROSLER, H., GARCHE, W. și RAUTSCHKER, R. Chem. Techn. **32**, nr. 12, 1986, p. 523.
25. BLUME, T., KLEE, U. și GROSSE, R., Chem. Techn. **39**, nr. 10, 1987, p. 449.
26. EISENÄCHER, K., Chem. Ind. 35, nr. 8, 1982, p. 435.
27. WINNACKER, K. și WEINGAERTNER, E. „Tehnologie chimică organică". 2, Ed. Tehnică, București, 1958.
28. IUKELSON, I. I., Tehnologia sintezei organice de bază, Ed. Tehnică, București, 1960.

Intrat în redacție: 26.VII.1988

Institutul Central de Chimie, Centrul de Chimie Fizică, Comisia de coroziune a I.C.Ch. în colaborare cu Centrul de Cercetări pentru Fibre Sintetice — Săvinești, cu sprijinul Consiliului Județean al Sindicatelor — Neamț și a Comisiei județene a inginerilor și tehnicienilor — Neamț

ORGANIZEAZĂ, LA PIATRA-NEAMȚ, ÎN ZILELE DE 6—8 SEPTEMBRIE 1989, A VI-A CONSFĂTUIRE TEHNICO-ȘTIINȚIFICĂ DE COROZIUNE

„Materiale și metode noi pentru combaterea coroziunii"

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această consfătuire sînt rugați să transmită titlul și un scurt rezumat al acestora, precum și adresa exactă a autorilor, pînă la data de 20 martie 1989, la Mihai V. Popa, ICECHIM — Centrul de Chimie Fizică, Spl. Independenței 202, sector 6, București 77208. Confirmarea înscrierii lucrărilor în program și detaliile organizatorice se vor comunica pînă la data de 1 iulie 1989.

EMILIA BĂRBULESCU
MARIANA POPESCU
MARIUS POPESCU

Contribuţii la studiul fenilpiridinelor

II. Reacţia de cuaternizare a fenilpiridinelor

C.Z.: 547.828

S-a studiat reacţia de cuaternizare a α-, ß- şi γ-fenilpiridinelor cu halogenuri de alchil, în diferite condiţii experimentale şi s-au caracterizat sărurile de N-alchilfenilpiridiniu sintetizate. Studiul prin spectroscopie de RMN a iodurilor de amoniu cuaternar derivate de la α-, ß- şi γ-fenilpiridine a evidenţiat un efect puternic de dezecranare pentru protonii piridinici, datorită sarcinii pozitive de la atomul de azot.

The quaternizing reaction of the α-, ß- and γ-phenylpyridines with alkyl halogenides was studied under various experimental conditions and the synthesized N-alkyl phenylpyridine salts were characterized. The NMR spectroscopy study of the quaternary ammonium iodides derived from α-, ß- and γ-phenylpyridines showed a strong deshielding effect for the pyridine protons owing to the positive charge of the nitrogen atom.

Изучалась реакция получения четвертичных производных α-, β- и γ-фенилпиридинов при помощи алкилгалогенидов в различных экспериментальных условиях и были охарактеризованы синтезированные соли N-алкилфенилпиридиня. Изучение четвертичных солей йодистого аммония, производных α-, β- и γ-фенилпиридинов, при помощи спектроскопии ЯМР выявило сильный эффект деэкранизации пиридиновых протонов благодаря положительному заряду атома азота.

Capacitatea fenilpiridinelor de a forma săruri de amoniu cuaternar la atomul de azot piridinic oferă posibilitatea obţinerii unor compuşi cu importanţă practică.

Proprietăţile acestor compuşi şi utilizarea lor depinde de natura şi poziţia substituenţilor din inelul benzenic şi a radicalilor de la atomul de azot din inelul piridinic.

Sărurile cuaternare de amoniu derivate de la γ-fenilpiridină, care conţin la atomul de azot din inelul piridinic radicalii: CH_3, CH_3CHCH_3, $C_6H_5CH_2$, $HOOCCH_2$, $CH_3CH_2OCOCH_2$, CH_3COCH_2 şi următorii substituenţi în inelul benzenic: 4-CH_3; 3,4 $(OH)_2$; 3,4 $(CH_3O)_2$; 4-Cl prezintă acţiune hipotensivă [1].

Sărurile de γ-fenilpiridiniu, care conţin la atomul de azot din inelul piridinic un radical CH_3, CH_3CHCH_3, $C_6H_5CH_2$ au proprietăţi erbicide [2]. De asemenea, complecşii acestor compuşi cu clorură ferică sînt utilizaţi ca erbicide.

Prin cuaternizarea 4-(*p*-dimetilaminofenil)piridinei cu halogenuri de alchil, se formează sărurile de piridiniu corespunzătoare, care prezintă activitate antivirală fiind eficace în combaterea virusului tutunului [3].

Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, biochim. MARIANA POPESCU şi chim. MARIUS POPESCU, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Cercetări pentru Pesticide.

Sărurile monocuaternare şi dicuaternare de amoniu ale 2-(*p*-dimetılaminofenil)piridinei, avînd substituenţi CH_3 sau $CH_3CH_2CH_2$ în poziţiile 3 sau 4, sau o grupare CH_3O în poziţia 6 din inelul piridinic, prezintă activitate antihelmintică [4].

În literatură [5, 6] sînt descrise o serie de săruri de 1-vinilpiridiniu şi 1-propinilpiridiniu derivate de la γ-fenilpiridină.

Partea experimentală

α, β şi γ-Fenilpiridinele utilizate în reacţia de cuaternizare s-au sintetizat după metodele descrise în literatura de specialitate [7—10], iar separarea individuală a celor trei izomeri s-a realizat după metoda prezentată într-o lucrare anterioară [11].

Procedeul general de preparare a sărurilor de piridiniu constă în reacţia derivatului piridinic cu diferiţi agenţi de alchilare.

Pentru sinteza iodurilor de amoniu cuaternar derivate de la α, β şi γ-fenilpiridine, s-au introdus în autoclavă cantităţi stoichiometrice din izomerul fenilpiridinic, iodură de alchil şi solvent. Autoclava a fost menţinută la o anumită temperatură, timp de mai multe ore (tabelul 1).

Produsul cristalin, obţinut la răcirea amestecului de reacţie, sau după adăugare de eter etilic anhidru,

Tabelul 1

SĂRURI DE AMONIU CUATERNAR DERIVATE DE LA α-, β- şi γ-FENILPIRIDINE

$[A_5C_6-$ $]^{\oplus}$ $X^{\ominus}$			Timp de reacţie	Temperatură de reacţie, °C	Randament, %	Temperatură de topire, °C	Analize			
							N %		X %	
C_6H_5	R	X					calculat	găsit	calculat	găsit
γ	CH_3	I	15 min	20	95	164,5—166	4,71	4,32	42,76	42,82
γ	C_2H_5	I	6 h	70	89	127,5—128,5	4,68	4,36	42,49	42,56
γ	C_3H_7	I	6 h	70	90	143—144	4,30	4,12	39,07	39,14
γ	C_3H_6	I	6 h	70	92	129—131	4,32	4,08	39,20	39,54
γ	C_4H_9	I	6 h	80	88	160,5—162	4,13	3,98	37,46	37,12
γ	$C_{14}H_{29}$	I	8 h	90	86	75—76	2,92	2,73	26,51	26,76
γ	$C_{16}H_{33}$	I	8 h	90	80	83—85	2,76	2,53	25,04	25,10
γ	$C_{16}H_{33}$	Br	16 h	90	75	75—78	3,04	2,89	17,40	17,68
γ	$C_{16}H_{33}$	Cl*	—	—	—	67—68	3,36	3,14	8,54	8,92
β	CH_3	I	1 h	90	90	78—80	4,71	4,56	42,76	42,87
β	$C_{16}H_{33}$	I	20 h	90	80	67—69	2,76	2,32	25,04	25,18
α	CH_3	I	10 h	90	84	95—97	4,71	4,43	42,76	42,93
α	$C_{16}H_{33}$	I	30 h	90	9	108—109,5	2,76	2,44	25,04	25,21

* Compusul a fost obţinut din iodura corespunzătoare prin schimb anionic.

a fost filtrat şi spălat cu eter etilic anhidru. Apoi, produşii au fost recristalizaţi din amestec de solvenţi: acetonă—eter etilic sau acetat de etil—eter etilic, în diferite proporţii.

Caracterizarea sărurilor de fenilpiridiniu sintetizate s-a făcut prin analiză de halogen, azot şi spectroscopie de RMN.

Constantele fizico-chimice şi datele analitice ale sărurilor de N-alchil fenilpiridiniu sintetizate sînt prezentate în tabelul 1.

Reacţia de cuaternizare a amestecului de fenilpiridine cu ioduri de alchil are loc în ordinea $\gamma > \beta \gg \alpha$, în funcţie de condiţiile de lucru, temperatură şi timp de reacţie, ceea ce permite separarea izomerilor γ şi β sub formă de iodură de N-alchilfenilpiridiniu şi a izomerului α sub formă de bază liberă [11].

Rezultate şi discuţii

Condiţia esenţială de realizare a reacţiei de cuaternizare o constituie bazicitatea atomului de azot din inelul piridinic, care este determinată de natura, poziţia şi numărul substituenţilor existenţi.

Prezenţa radicalului fenil pe inelul piridinic în poziţia γ produce o creştere a bazicităţii atomului de azot ($pK = 5{,}55$ faţă de 5,17 pentru piridină), iar în poziţiile α şi β o micşorare ($pK = 4{,}48$, respectiv 4,80) [12].

Avînd în vedere aceasta, γ-fenilpiridina se cuaternizează relativ uşor cu iodurile de alchil, observîndu-se o influenţă a lungimii radicalului alchil asupra timpului de reacţie. Iodura de metil este cea mai reactivă. În cazul celorlalte halogenuri de alchil primare, cu cît radicalul alchil este mai lung, cu atît reacţia de cuaternizare decurge mai greu [13]. De asemenea, s-a ţinut seamă de reactivitatea mai mare a iodurilor de alchil, comparativ cu bromurile sau clorurile corespunzătoare [14].

Reacţia de cuaternizare a β-fenilpiridinei cu iodura de metil decurge, de asemenea, cu uşurinţă, obţinîndu-se iodmetilatul, cu randament cantitativ.

α-Fenilpiridina se cuaternizează chiar şi cu iodura de metil, într-un timp mai îndelungat decît izomerul γ sau β. În acest caz, în afară de bazicitatea mai scăzută a atomului de azot, intervine şi efectul steric al substituentului fenil, din poziţia α a inelului piridinic. Este cunoscut [14] efectul steric al substituenţilor alchil din poziţia α asupra reacţiei de cuaternizare a derivaţilor piridinici cu iodura de metil.

Reacţia α-fenilpiridinei cu iodura de cetil decurge foarte greu comparativ cu γ sau β-fenilpiridina. Utilizînd această diferenţă a vitezei de cuaternizare a izomerilor α, β şi γ ai fenilpiridinei cu ioduri de alchil, s-a putut elabora o metodă de separare a acestora din amestecul de fenilpiridine [11].

În continuare, sînt prezentate atribuirile semnalelor protonilor deplasările chimice (δ p.p.m.) şi constantele de cuplare ale unor ioduri de amoniu cuaternar derivate de la α, β şi γ-fenilpiridine şi fenilpiridinele corespunzătoare.

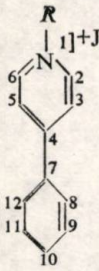
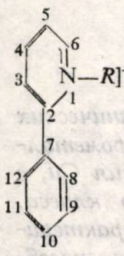
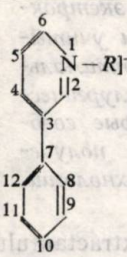
Din studiul comparativ al spectrelor de RMN ale derivaţilor cuprinşi în tabelul 2, s-a constatat [15] că protonii situaţi în vecinătatea atomului de azot (atît cei aromatici cît şi cei alifatici), pînă la distanţa de 3—4 Å, sînt influenţaţi considerabil prin apariţia unei sarcini pozitive la atomul de azot, ducînd la un efect de dezecranare.

În timp ce în α-fenilpiridină protonii fenilici apar sub formă de două grupuri de multipleţi la $\delta = 7{,}50$ p.p.m. şi $\delta = 7{,}32$ p.p.m., în produşii de cuaternizare cei cinci protoni fenilici sînt grupaţi într-un singlet la $\delta = 7{,}65$ p.p.m., ceea ce nu se observă la γ sau β-fenilpiridină. Aceasta se datoreşte faptului că în izomerul α cele două cicluri, benzenic şi piridinic, sînt în două planuri diferite, care formează între ele un unghi.

Sărurile de amoniu cuaternar derivate de la izomerul α conţin cele două cicluri perpendiculare, în timp ce în cazul izomerilor γ şi β se menţine posibilitatea rotirii libere în jurul axei de legătură a celor două cicluri.

Tabelul 2

DEPLASĂRILE CHIMICE, δ p.p.m. ŞI CONSTANTELE DE CUPLARE J_{cps} ALE UNOR IODURI DE AMONIU CUATERNAR DERIVATE DE LA α-, β- şi γ-FENILPIRIDINE

	γ-fenilpiridina	8,58(*d*) $J_{2,3}=5,5$	7,45(*m*)	—	7,45(*m*)	8,58(*d*) $J_{5,6}=5,5$		7,45(*m*)
	$R=-CH_3$ 4,69(*s*)	9,37 (*d*) $J_{2,3}=6,5$	8,28 (*d*) $J_{2,3}=6,5$	—	8,28(*d*) $J_{5,6}=6,5$	9,37(*d*) $J_{5,6}=6,5$	7,83(*q*)	7,55(*m*)
	$R=CH_2-CH_2(CH_2)_{13}-CH_3$ 4,87 2,02 1,27 0,88 (*t*) (*m*) (*s*) (*t*)	9,42(*d*) $J_{2,3}=6,8$	8,33(*d*) $J_{2,3}=6,8$	—	8,33(*d*) $J_{5,6}=6,8$	9,42(*d*) $J_{5,6}=6,8$	7,93(*q*)	7,60(*m*)
	α-fenilpiridina	—	7,90(*d*) $J_{3,4}=7,5$	8,02(*q*) $J_{4,5}=6$	7,02(*m*) $J_{5,6}=6$	8,55(*d*) $J_{5,6}=5$	7,50(*m*)	7,32(*m*)
	$R=CH_3$ 4,39(*s*)	—	7,97(*d*) $J_{3,4}=7,5$	8,77(*t*) $J_{3,4}=7,5$ $J_{4,5}=6$	8,20(*t*) $J_{4,5}=6$ $J_{5,6}=6$	9,42(*d*) $J_{5,6}=6,5$		7,65(*s*)
	$R=CH_2-CH_2(CH_2)_{13}-CH_3$ 4,78 1,88 1,25 0,89 (*t*) (*m*) (*d*) (*t*)	—	7,97(*d*) $J_{3,4}=7,5$	8,88(*t*) $J_{3,4}=7,5$ $J_{4,5}=6$	8,27(*t*) $J_{4,5}=6$ $J_{5,6}=6$	9,67(*d*) $J_{5,6}=6$		7,65(*s*)
	β-fenilpiridina	8,75(*d*)	—	7,80(*m*)	7,02(*m*)	8,45(*d*) $J_{5,6}=5$	7,53(*m*)	7,33(*m*)
	$R=CH_2-CH_2(CH_2)_{13}-CH_3$	9,65(*s*)	—	8,67(*d*) $J_{4,5}=8$	8,37(*q*) $J_{5,6}=6$	9,33(*d*) $J_{5,6}=6$	7,95(*m*)	7,53(*q*)

În literatura de specialitate [16—18], sînt cunoscute studiile prin spectroscopie de RMN ale sărurilor de N-fenilpiridiniu, avînd diferiţi substituenţi atît pe ciclul benzenic cît şi pe cel piridinic. Astfel, în cazul sărurilor de 2,4,6-trifenilpiridiniu, ciclurile benzenice din poziţiile 1, 2 şi 6 sînt aproape perpendiculare pe ciclul piridiniu, în timp ce ciclul benzenic din poziţia 4 este coplanar cu acesta.

Concluzii

1. α, β şi γ-Fenilpiridinele se diferenţiază mult între ele în ceea ce priveşte reacţia de cuaternizare cu halogenuri de alchil. Aceasta a permis separarea din amestecul de fenilpiridine, sub formă de sare de amoniu cuaternar, a izomerului γ la temperatura camerei şi a izomerului β, la încălzire, de izomerul α necuaternizat.

2. Spectroscopia prin RMN a iodurilor de amoniu cuaternar derivate de la α, β şi γ-fenilpiridine a evidenţiat deosebiri structurale, în funcţie de poziţia substituentului fenil pe inelul piridinic. Astfel, în cazul sărurilor de amoniu cuaternar derivate de la izomerul α, cele două cicluri, benzenic şi piridinic, sînt în planuri diferite.

Bibliografie

1. RITCHIE, A. C., EASTNOOD, E. şi GARSIDE, P. Brevet Anglia nr. 1183046, 1970.
2. WESLEY, H. L. Brevet R.F.G., nr. 2223716, 1972.
3. KOST, A. N. Zhur. Obsheh. Khim. **34**, 1964, p. 2 044.
4. PARIS, G. J. şi GARMAISE, D. L., J. Heterocycl. Chem. **8**, 1971, p. 169.
5. KATRITZKY, A. R. şi MAKROSZ, M. Y., Heterocycles, **22**, 1984, p. 505.
6. KATRITZKY, A. R., SCHWARTZ, O. A., RUBIO, O. şi MARKEES, D. G. Helv. Chim. Acta **67**, 1984, p. 939.
7. BERGSTROM, F. W. şi McALLISTER, S. H. J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 2 845.
8. RAPOPORT, H., LOOK, M. şi KELLY, G. J. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 6 293.
9. SCHMIDLE, C. J. şi MANSFIELD, R. C. J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 1 702.
10. HAWORTH, J. W., HEILBRON, J. M. şi HEY, D. H. J. Chem. Soc., 1940, p. 349.
11. BĂRBULESCU, E., POPESCU, M. şi POPESCU, M. Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 12, 1987, p. 1 092.
12. GRANDBERG, I. I., FAIZOVA, G. K. şi KOST, A. N. Khim. Geterotsihl. Soedin **4**, 1966, p. 561.
13. AUSTIN, W. C. şi POTTER, M. D., J. Chem. Soc. 1958, p. 1 489.
14. BROWN, H. C. şi CAHN, A., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 1 715.
15. BĂRBULESCU, E., „Teză de doctorat", I. P. Bucureşti, 1969, p. 55.
16. ANTONIN, L., Collect. Czech. Chem. Commun **45**, 1980, p. 2 766.
17. CLARAMUNT, R. M. şi ELGUERO, J., Collect. Czech. Chem. Commun **46**, 1981, p. 584.
18. STEPAN, E. şi BALABAN, A. T., Rev. Roumaine Chim. **28**, 1982, p. 707.

Intrat în redacţie: 4.XI.1988

MIHAI TRANDAFIRESCU
ALEXANDRU C. RĂZUŞ

Extractanţi organici utilizaţi în procedee hidrometalurgice

C.Z.: 66.061·3:669.09

Se prezintă o trecere în revistă a principalelor clase de extractanţi organici folosiţi în hidrometalurgie şi, în special, cei pentru separarea Cu, cu exemple din fiecare clasă. Se detaliază, apoi, o serie de caracteristici ca: puterea de extracţie, selectivitatea, vitezele de extracţie şi stripare, pe care specialiştii trebuie să le aibă în vedere în alegerea extractantului optim pentru tehnologia hidrometalurgică. Se fac unele referiri la perspectivele obţinerii Cu utilizînd această tehnologie.

A review of the main classes of organic extracting agents applied in hydrometallurgy, with a special reference to those for Cu separation, is presented along with examples for each class. A series of characteristics are presented in detail: extracting power, selectivity, extracting and stripping speed; they have to be carefully considered in the choice of the optimal extracting agent for the hydrometallurgical technology. The prospects of Cu manufacturing via this technology are further discussed.

Даётся обзор главных классов органических экстрактантов, используемых в гидрометаллургии, в особенности для выделения Cu, с приведением примеров для каждого класса. Затем подробно приводят ряд характеристик, как например экстракционная способность, избирательность, скорости экстракции и стриппинга, которые должны учитываться специалистами при выборе оптимального экстрактанта для гидрометаллургической технологии. Приведены некоторые соображения относительно перспектив получения Cu с использованием этой технологии.

Epuizarea zăcămintelor de metale neferoase bogate şi monometalice a făcut necesară introducerea în circuitul economic a unor zăcăminte polimetalice şi mai sărace în conţinut metalic. Ca urmare, a crescut ponderea minereurilor polimetalice cu un grad ridicat de concrescenţă a mineralelor componente. Acest fapt a pus şi continuă să pună în faţa specialiştilor problema separării metalelor din soluţiile obţinute la solubilizarea concentratelor şi, mai ales, a rentabilizării unor astfel de procese.

În situaţia nou creată, vechile procedee de extracţie şi de separare a metalelor nu mai corespund, şi din aceste necesităţi s-a dezvoltat extracţia cu solvenţi organici a unor metale din soluţii apoase de săruri, procedeu folosit încă din 1950 la separarea industrială a uraniului. Procedeul amintit stă la baza unei serii de tehnologii, denumite hidrometalurgice, prin care se obţin metale, ca: zinc, cupru, cobalt, nichel, vanadiu, hafniu sau zirconiu, domeniu care tinde să se extindă cu succes şi asupra extracţiei lantanidelor, a unor metale preţioase, a unor metale radioactive etc.

În cele ce urmează se propune întîi o trecere în revistă a claselor de extractanţi utilizaţi în prezent în întreaga lume, individualizîndu-se cei mai des utilizaţi în procedeele hidrometalurgice. Apoi, se detaliază unele proprietăţi ale extractantului specific în condiţii hidrometalurgice specifice.

Atenţia va fi concentrată într-o oarecare măsură asupra extractanţilor cuprului şi aceasta, în primul rînd, deoarece, între procedeele hidrometalurgice, cel prin care se obţine cuprul ocupă un loc dintre cele mai importante pe plan mondial. Cîteva cifre vor fi semnificative atît în sensul cantităţilor produse, cît şi al diversităţii de materii prime utilizabile. Astfel, într-o instalaţie din Australia, pentru recuperarea cuprului din zgure şi mate rezultate la obţinerea plumbului se produc 5 000 t cupru/an, dintr-o serie de instalaţii aflate în diverse ţări rezultă zeci de mii de tone de cupru electrolitic/instalaţie şi an prin prelucrarea minereurilor oxidice şi sulfuroase sărace în cupru, iar din diverse deşeuri cu conţinut în cupru, într-o singură instalaţie din Zambia, se obţin peste 100 000 t cupru/an. Faptul că în ţara noastră se pune un accent deosebit pe problema separării cuprului din surse de tipul celor descrise, constituie celălalt motiv al selecţiei în continuare a preocupărilor spre acest domeniu.

1. *Procedeul extracţiei hidrometalurgice.* Principiul pe care se bazează procedeul hidrometalurgic constă într-un transfer de ioni metalici între o fază apoasă şi una organică şi comportă două etape principale. În prima, denumită extracţie, ionii metalici aflaţi într-o soluţie apoasă diluată, rezultată din dezagregarea unui minereu sau din alte surse, sînt extraşi selectiv într-o fază organică de

Ing. MIHAI TRANDAFIRESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase — Baia Mare.
Dr. ing. ALEXANDRU C. RĂZUŞ, ICECHIM-Bucureşti, Centrul de Chimie Organică.

către un extractant organic dizolvat în această fază. În a doua etapă, denumită stripare, se pune în contact faza organică, separată în etapa anterioară, cu o soluţie apoasă conţinînd un acid. În acest fel, se transferă cationii metalici din nou în fază apoasă, regenerîndu-se extractantul. Se realizează astfel o extracţie selectivă a cationilor, o purificare şi o concentrare în cationi pînă la o valoare suficientă pentru cristalizarea sărurilor sau necesară operaţiei de depunere electrolitică, depunere care urmează în multe cazuri după tratarea hidrometalurgică.

În figura 1 este exemplificată o schemă simplificată a operaţiilor într-o instalaţie de obţinere hidrometalurgică a cuprului, în care se extrag soluţii sulfatice rezultate la dezagregarea unor minereuri sau din prelucrarea unor zgure cu conţinut de cupru. Fără a intra în amănuntele tehnologiei de extracţie şi stripare, se va remarca doar faptul că aceste două etape decurg într-o instalaţie cu funcţionare continuă formată dintr-o cascadă de celule în care faza organică şi cea apoasă circulă în contracurent.

2. *Tipuri de extractanţi.* Există mai multe criterii [1] care pot sta la baza clasificării extractanţilor, şi anume: structura lor chimică, modul în care leagă metalul, *p*H-ul mediului în care sînt folosiţi etc. Dintre toate, clasificarea pe baza tipului de legare a metalului este aproape unanim folosită şi, ca atare, va fi adoptată în continuare. Principalele tipuri de extractanţi, exemplificate prin cîţiva dintre membrii cei mai utilizaţi în practică, sînt cuprinse în tabelul 1.

Deşi au fost întreprinse studii amănunţite pentru stabilirea tipului de legătură pe care îl formează extractanţii acizi cu ionii metalici, problema nu a fost elucidată decît în parte. Ceea ce s-a putut constata, însă, a fost faptul că ordinea extracţiei metalelor în funcţie de *p*H este aproape aceeaşi pentru toţi extractanţii acizi. De exemplu, extragerea metalelor de către esterul 2-etilhexilic al acidului fosforic se face, cu creşterea *p*H-ului, în ordinea $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$, aceeaşi ordine menţinîndu-se şi pentru acizii versatici sau cei naftenici. Deşi mai puţin selectivi decît extractanţii chelatizanţi, cei acizi sînt folosiţi cu succes în extracţia unor metale ca nichelul sau cobaltul, uraniul, vanadiul sau lan-

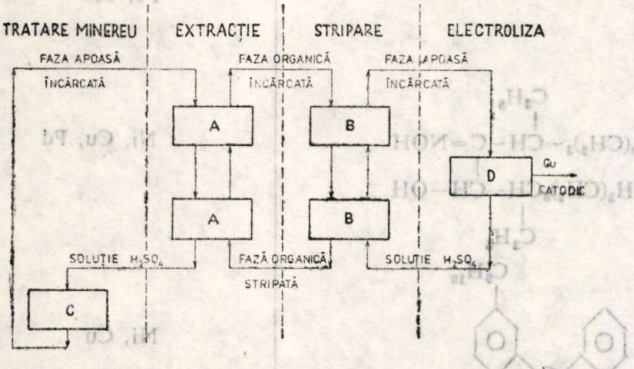


Fig. 1. Schemă tehnologică de principiu a extracţiei hidrometalurgice a cuprului:
A — celule de extracţie; *B* — celule de stripare; *C* — utilaje de tratare minereu; *D* — celulă pentru depunerea electrolitică a cuprului.

tanidele din soluţii de sulfaţi, nitraţi sau cloruri. Diesterul amintit este, astfel, utilizat în instalaţiile lui Eldorado Nuclear Ltd. pentru obţinerea de Co şi Ni de înaltă puritate din minereuri care mai cuprind Cu, Bi, Fe şi As.

Folosirea extractanţilor solvataţi se bazează pe capacitatea acestora de a solvata compuşii anorganici sau complecşi, solubilizîndu-i într-o fază organică. În această clasă se pot distinge două grupuri distincte de extractanţi, cei în care oxigenul se leagă direct de carbon, ca, de exemplu alcooli, esteri sau cetone şi cei în care oxigenul este legat de fosfor. Puterea de extracţie a ultimei grupe creşte cu numărul de legături C—P din moleculă, în seria: fosfat, fosfură, fosfonoxid. Extractanţii solvataţi pot fi utilizaţi atît ca atare, cît şi, mai ales, împreună cu alţi extractanţi, cum ar fi cei chelatizanţi. Printre cei mai cunoscuţi reprezentanţi ai clasei se numără tributilfosfatul care de aproape patru decenii este agent de extracţie în procedeul industrial de rafinare a uraniului. Capacitatea de extracţie a acestui tip de extractanţi creşte cu starea de oxidare a metalului astfel că în acid azotic (soluţie 5N) ordinea extracţiei metalelor creşte în seria U (VI) > Th (IV) > Bi (III) > Fe (III), Zn (II), Ni (II) etc. Mai recent, cu acelaşi tributilfosfat se extrag Zr şi Hf care, apoi, se separă unul de celălalt pe baza diferenţei de comportare în etapa de stripare cu acid azotic de concentraţii diferite. Alţi reprezentanţi ai clasei, ca alcooli graşi, nonifenol, esteri de acizi graşi sau alcooli graşi sînt utilizaţi împreună cu extractanţi chelatizanţi, de exemplu, nonil-salicilaldoxima într-o serie de amestecuri extractante comerciale.

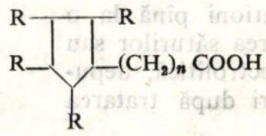
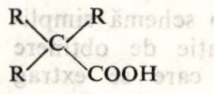
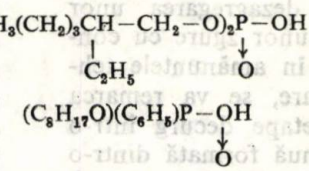
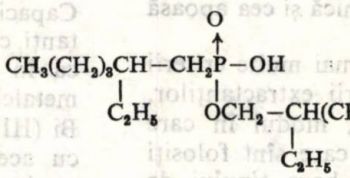
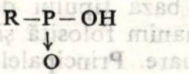
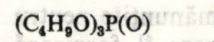
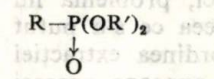
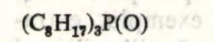
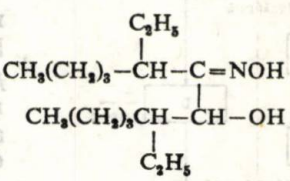
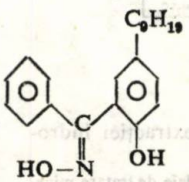
Natura legăturilor care se stabilesc în cursul extracţiei cu amine este de tipul unor asociaţii ionice, dar, datorită concentraţiei ionice mari, necesară în procesul de extracţie, studiul sistemelor care se formează este dificil. Ordinea în care sînt extrase metalele din mediul de acid clorhidric variază cu creşterea *p*H-ului, astfel: $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{2+} > Ni^{2+}$. Aminele, mai ales cele terţiare, se folosesc în industria nucleară la rafinarea uraniului, dar şi în alte extracţii, de exemplu separarea Ni pur de Cu şi Co din soluţiile clorhidrice de la dezagregarea minereurilor complexe conţinînd aceste metale alături de fier.

Numărul mare de substanţe utilizate în tehnica hidrometalurgică în calitate de extractanţi chelatizanţi este o dovadă a importanţei acestei clase. După cum le arată numele, aceşti extractanţi acţionează prin formarea cu ionii metalici a unor chelaţi solubili selectiv într-o fază organică. Variaţia *p*H-ului mediului permite extragerea selectivă a metalelor, cu ajutorul acestor compuşi, dintr-un amestec; se separă astfel Ni, Pd, Zn dar, mai ales, Cu, pentru acesta din urmă fiind destinată cea mai mare parte a extractanţilor chelatizanţi.

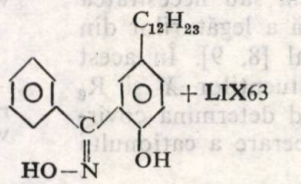
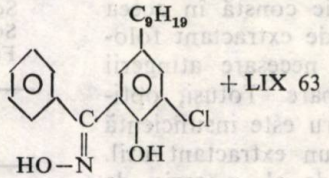
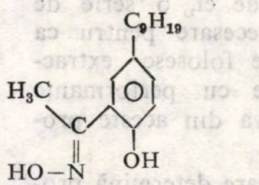
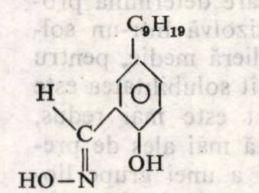
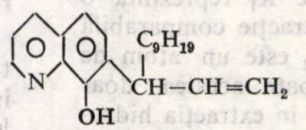
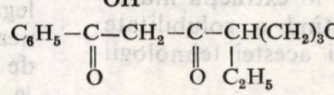
3. *Proprietăţi ale extractanţilor. Criterii pentru alegerea lor.* Majoritatea proprietăţilor discutate în acest capitol, cît şi cele mai multe din criteriile de alegere a extractanţilor sînt generale şi aplicabile tuturor categoriilor de extractanţi şi pentru aproape toate metalele extrase. Aşa cum s-a spe-

Tabelul 1

TIPURI ŞI EXEMPLE DE EXTRACTANŢI ORGANICI FOLOSIŢI ÎN EXTRACŢIA HIDROMETALURGICĂ

Tipul (exemple)	Structura	Domeniul de utilizare
I. *Extractanţi acizi:*		
1. Acizi naftenici		Co/Ni Zn/Cd
2. Acizi versatici		Zn/Cd Co/Ni lantanide
3. Acizi fosforici parţial esterificaţi		U, Eu, Co/Ni Cu
4. Acizi alchilfosfonici parţial esterificaţi		Co/Ni
5. Acizi alchilfosfinici		Co/Ni
II. *Extractanţi solvatanţi:*		
6. Esteri de acid fosforic		Zr/Hf U, Fe lantanide
7. Esteri de acizi alchilfosfonici		Zr/Hf U, Th lantanide
8. Fosfinoxizi		U
9. Alcooli, esteri, eteri, cetone	—	—
III. *Extractanţi pentru asociaţii ionice:*		
10. Amine primare şi secundare	RNH_2 şi R_2NH	U, V, W, Mo, Re
11. Amine terţiare şi săruri cuternare de amoniu	R_3N şi $R_4N^+X^-$	U, Co, V, Cr, W, Hg, Fe, Mo
IV. *Extractanţi chelatizanţi:* (exemplele sînt date cu denumirile comerciale uzuale)		
12. Hidroxioxime LIX 63		Ni, Cu, Pd
13. Oxime fenolice LIX 65N		Ni, Cu

Tabelul 1 (continuare)

Tipul (exemple)	Structura	Domeniul de utilizare
LIX 64N	LIX 65N (99%) + LIX 63 (1%)	Ni, Cu
LIX 64		Ni, Cu
LIX 70		Ni, Cu
SME 529		Cu
ACORGA		Cu
14. 8-Hidroxichinoline		
KELEX		Cu
15. β-Dicetone		Cu

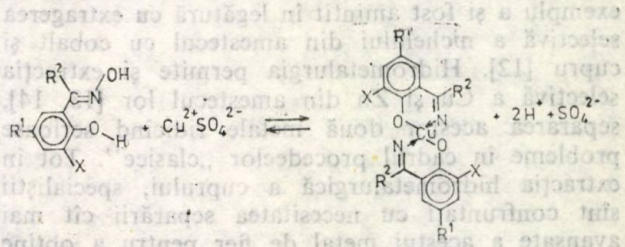
cificat, însă, mai sus, în continuare se vor detalia extractanţii chelatizanţi şi, mai ales, cei pentru cupru.

a. **Puterea de extracţie reprezintă capacitatea unui extractant de a transfera metalul între faze şi este descrisă cantitativ de curbele de distribuţie la echilibru, McCabe-Thiele, atît pentru extracţie, cît şi pentru stripare. În realitate, această proprietate este reflectarea unor particularităţi de structură ale moleculei extractantului [2—4].**

În cazul extracţiei cuprului cu compuşi chelatizanţi reacţia prin care se face transferul metalului poate fi scrisă global astfel:

$$2\ LH_{(org)} + Cu^{2+}_{(apă)} \rightleftharpoons CuL_{2(org)} + 2\ H^{2+}_{(apă)}$$

unde *LH* reprezintă o moleculă de ligand, iar (org) şi (apă) indică faza în care se găseşte ionul sau compusul, organică sau, respectiv, apoasă. Considerată spre dreapta, reacţia se referă la extracţie, în timp ce spre stînga, ea redă striparea. Pentru a scoate în evidenţă influenţa unor elemente de structură asupra puterii de extracţie, se va examina cazul particular în care ligandul (*LH*) este o oximă fenolică:



Este cunoscut faptul că doar izomerul anti al oximei are capacitatea de chelatizare [5—7], deci putere de extracţie. De asemenea, se poate aprecia că, cu cît fenolul va avea un caracter acid mai pronunţat, molecula ar trebui să lege mai eficace cationul. În acest sens, introducerea în poziţia orto faţă de grupa hidroxil a unor atomi sau grupe, *X*, cu efect inductiv atrăgător de electroni ar putea duce la creşterea puterii de extracţie a ligandului. Într-adevăr, înlocuirea atomului de hidrogen cu

unul de brom, în această poziție, este însoțită de creșterea puterii de extracție a cuprului cu circa 10%. Din păcate, această tendință este perturbată de alți factori, ca, de exemplu, micșorarea distanței între atomul de oxigen fenolic și cel de azot oximic producînd o tensiune în moleculă sau necesitatea de a se menține o dispunere plană a legăturilor din liganzi în jurul metalului central [8, 9]. În acest sens, cerințele sterice ale substituenților X și R_2 par a juca un rol esențial, putînd determina covîrșitor puterea de legare și de eliberare a cationului [2, 3].

Importanța puterii de extracție constă în aceea că ea determină atît cantitatea de extractant folosită, cît și numărul de trepte necesare atingerii echilibrului de extracție și stripare. Totuși, optimizarea doar a acestui parametru este insuficientă pentru a face dintr-un ligand un extractant util. Deși foarte important, alături de el, o serie de alte proprietăți sînt absolut necesare pentru ca instalațiile hidrometalurgice care folosesc extractantul respectiv să funcționeze cu performanțe superioare. Se vor analiza cîteva din aceste proprietăți.

b. Solubilitatea este factorul care determină proporția în care extractantul se dizolvă într-un solvent, de obicei o fracțiune petrolieră medie, pentru a forma faza organică [10]. Cu cît solubilitatea este mai bună, consumul de solvent este mai redus. O solubilitate bună este asigurată mai ales de prezența în molecula extractantului a unei grupe liofile, cum ar fi nonilul sau dodecilul. Astfel, substanțele cu formula (1) în care R_1 reprezintă o grupă nonil, au o putere de extracție comparabilă cu cea a compușilor în care R_1 este un atom de hidrogen sau un metil. Cu toate acestea, doar primele pot fi utilizate cu succes în extracția hidrometalurgică a cuprului, prezentînd o solubilitate convenabilă în solvenții specifici acestei tehnologii [11].

c. Selectivitatea extractanților asigură realizarea unor separări spectaculoase de metale din amestecuri, separări care prin alte metode fie nu ar reuși, fie ar fi deosebit de laborioase și costisitoare. Un exemplu a și fost amintit în legătură cu extragerea selectivă a nichelului din amestecul cu cobalt și cupru [12]. Hidrometalurgia permite și extracția selectivă a Cu și Zn din amestecul lor [13, 14], separarea acestor două metale ridicînd serioase probleme în cadrul procedeelor „clasice". Tot în extracția hidrometalurgică a cuprului, specialiștii sînt confruntați cu necesitatea separării cît mai avansate a acestui metal de fier pentru a obține soluții de ioni de Cu^{2+} care să poată fi introduse ca atare în celulele de electroliză. Și acest lucru se realizează cu succes prin extracție selectivă cu agenți chelatizanți [1, 4, 13, 15].

Trebuie, însă, făcută observația că selectivitatea extractanților nu este doar o proprietate intrinsecă a acestora, ea depinzînd foarte adesea de condițiile în care se face extracția, cum ar fi, de exemplu, *p*H-ul mediului [1, 16].

d. Vitezele de extracție și de stripare trebuie să fie cît mai mari, acestea intervenind în dimensionarea celulelor în care au loc cele două operații. În scop orientativ se vor da datele cinetice pentru extracția și striparea pînă la atingerea echilibrului a unor soluții de ioni de Cu^{2+} în cazul folosirii unui extractant de tip nonil salicilaldoximă dizolvat într-o fracțiune petrolieră (tabelul 2) [17].

Tabelul 2

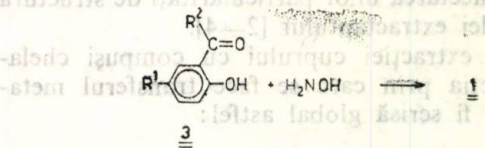
DATE CINETICE PENTRU EXTRACȚIA Cu FOLOSIND 30% p. (ÎN VOLUME) EXTRACTANT (NONIL SALICILALDOXIMĂ + NONILFENOL) ÎN FRACȚIE PETROLIERĂ

Soluție apoasă la extracție 20,2 g/l Cu, 7 g/l H_2SO_4
Soluție apoasă la stripare 30 g/l Cu, 150 g/l H_2SO_4
Fază organică: fază apoasă = 2:1

Timp, s	% de atingere a echilibrului	
	extracție	stripare
10	55,7	68,3
20	82,7	89,1
30	100	95,1
45	100	100

e. Viteza de separare a fazelor în ambele operații reprezintă un alt factor care intervine în mod direct în dimensionarea celulelor de extracție și stripare. În acest sens, nu este de dorit nici obținerea unor emulsii, dar nici o dispersare insuficientă a fazelor. Pentru condițiile descrise în tabelul 2 separarea fazelor se realizează în ambele operații într-o perioadă de timp de circa 60 s.

f. Procedeul de sinteză a extractantului constituie un factor de natură chimică implicat direct în alegerea extractantului. Deși acest factor nu este legat direct de extracția propriu-zisă, el condiționează adesea utilizarea unui extractant. O serie de condiții, îndeobște cunoscute specialiștilor, stau la baza alegerii celui mai rentabil extractant din punctul de vedere al sintezei, precum și a celei mai avantajoase căi de obținere a acestuia. Un exemplu interesant va fi ales tot din grupul extractantilor fenoloximici. Toate sintezele compușilor din această clasă se realizează în două etape, obținerea unor intermediari carbonilici și oximarea acestora. Procedeul de oximare este, în general, independent de natura compușilor carbonilici de la care se pornește [18—20]:



Diferențele apar la obținerea fenonelor cu formula (3). Fără a intra în amănunte de ordin preparativ, se poate afirma că sinteza unor benzofenone ($R_2 = C_6H_5$) [21—23] este mai puțin complicată decît a acetofenonelor cu aceeași formulă ($R_2 = CH_3$) [24]. Ca urmare, un timp primele au fost preferate ca extractanți organici în procedeele hidrometalurgice. În ultima vreme, a fost

pusă la punct extracţia hidrometalurgică a cuprului cu nonil salicilaldoxima. Uşurinţa cu care se obţine aldehida aromatică [26—34], împreună cu performanţele sale bune în calitate de agent extractant au făcut ca în prezent acest compus să concureze cu succes fenonele în hidrometalurgia cuprului.

Un alt exemplu de influenţă a modului de sinteză asupra utilizării unei substanţe în calitate de extractant îl constituie cel al compuşilor 8-hidroxichinolinici care, din cauza unei căi de acces dificilă [35], au o arie mai limitată de folosire.

g. O deosebită stabilitate chimică în timp a extractantului este dictată de necesitatea recirculării continue a acestuia. Un agent chimic de care trebuie să se ţină cont este oxigenul din aer, faţă de care moleculele de extractant trebuie să fie cît mai puţin sensibile. Totuşi, cel mai important factor distructiv îl constituie chiar contactul cu faza apoasă, care este, de obicei, puternic acidă sau, uneori, bazică. În afara reacţiei directe cu acidul sau baza, moleculele de extractant pot fi hidrolizate într-o reacţie catalizată de aceşti agenţi, ceea ce constituie, de altfel, una dintre cele mai frecvente cauze ale degradării în timp a extractantului [17, 36].

h. Pe lîngă solubilitatea în faza apoasă şi degradarea chimică, pierderile de extractant mai pot fi şi urmarea antrenării acestuia de către faza apoasă. În acest sens, pierderea în capacitatea de încărcare a unui extractant de tip nonil salicilaldoximic este evaluată sub 0,007% h^{-1} în primele 90 de zile şi se datorează mai ales hidrolizei oximei în celulele de stripare [17]. Pierderile prin antrenare şi dizolvare nu depăşesc 20—50 p.p.m. în aproape toate cazurile extractanţilor de tip fenoloximici [37].

Se vor trece doar sub titlu de enumerare alţi parametri, ca: toxicitatea, corozivitatea, inflamabilitatea sau proprietăţi fizice, ca: densitatea, viscozitatea, punctele de fierbere şi de topire care, deşi sînt deosebit de importante în stabilirea unei tehnologii şi dimensionarea unor utilaje [10], nu sînt specifice extracţiei hidrometalurgice.

4. Concluziile ce se vor trage în urma prezentării succinte făcute vor avea mai mult un caracter specific, privind aspecte economice legate de ţara noastră, unde este cunoscut că baza de materii prime pentru unele metale neferoase, mai ales cupru, este foarte diversificată. Ca atare, este necesar ca, pe lîngă valorificarea tuturor reziduurilor, zgurelor sau deşeurilor cu conţinut de cupru, să se prelucreze şi concentratele polimetalice sărace în Zn, Pb şi Cu. Ultima bază de materii prime citată este constituită dintr-un număr relativ mare de tipuri de concentrate cu compoziţii foarte diferite, în care, de exemplu, conţinutul în Cu variază de la 2 la 10—12%, iar conţinutul în fier se situează între 17 şi 30%. Din aceasta cauză, procedeul tehnologic aplicabil trebuie să aibă o elasticitate corespunzătoare şi, ca urmare, extracţia cu solvenţi a Cu va trebui adaptată unor soluţii apoase care conţin între 3—4 g şi 20—30 g/l din acest metal în prezenţa Zn (100—130 g/l) şi a fierului (50—70 g/l). Această situaţie marchează interdependenţa diferitelor procese care intervin în prelucrarea concentratelor. Astfel, compoziţia concentratului şi fazele tehnologice care preced etapa hidrometalurgică influenţează hotărîtor această etapă prin conţinutul în metale: Cu, Zn şi Fe, care trebuie separate. Pe de altă parte, rezolvarea prin extracţie a acestei separări condiţionează fazele anterioare.

Dezideratul celor care se ocupă de hidrometalurgia Cu ar consta în găsirea unui extractant care să extragă metalul din soluţiile apoase sulfatice, a cărui putere de extracţie să nu fie influenţată de *p*H-ul mediului. În acest fel, perturbările introduse în tehnologie de variaţia conţinutului de Cu în soluţiile apoase supuse extracţiei cu solvenţi se va rezolva relativ simplu prin modificarea corespunzătoare a concentraţiei extractantului în stratul organic şi a raportului dintre acest strat şi cel apos.

Există în prezent un extractant a cărui putere de extracţie este, practic, independentă de *p*H-ul soluţiei, şi anume, un diester al acidului 3,5-piridindicarboxilic. Extractantul are, însa, două dezavantaje majore, primul legat de dificultăţile deosebite întîmpinate în sinteza sa, iar al doilea se referă la necesitatea de a prelucra concentratele metalice prin „leşiere" clorică în locul celei sulfatice.

Bibliografie

1. * * * „Handbook of Separation Technique for Chemical Engineers" ed. Schweitzer, P. A. McGraw Hill Book Comp., New York, 1979, p. 2—107, la 2—110.
2. DALTON, R. F. şi PRICE, R., I.X. and S.X. Symposium, Oslo, 1982.
3. DALTON, R. F. şi TUMILTY, J. A., I.C.E. Symposium, Series, nr. 42. 1983.
4. DALTON, R. F., PRICE, R., QUAN, P. M. şi TOWNSON, B., „Reagents in the Mineral Industry", Michael Jones. Londra, 1984, p. 181.
5. BLATT, A. H., J. Org. Chem., **20**, 1950, p. 581.
6. ASHBOOK, A. W., J. Chromatography, **105**, 1975, p. 141.
7. SZYMANOWSKI, J., Chem. Stosov, **26**, nr. 6, 1982, p. 1 398.
8. * * * „The Chemistry of the Coordination Compounds", ed. Bailar. J. C. Jr., Reinhold Publ. Corp., New York, 1956, p. 171.
9. XING, C. şi YUAN, C., Huaxue Xuehao, **43**, nr. 3, 1984, p. 271. C.A., **100**, 1984, 215574w.
10. HAMPE, M. J., Chem.-Ing. Tech., **57**, nr. 8, 1985, p. 669.
11. STEPANIAK-BINAKIEWICZ, D. şi SZYMANOWSKI, Z., Hydrometallurgy, **7**, 1981, p. 299.
12. RITCEY, G. şi LUCAS, B. H., The Canadian Mining and Metallurgical Trans., **75**, 1972, p. 82.
13. FORREST, V. P. M., SCARGILL, S. şi SPICKRNELL, D. R., J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1969, p. 187.
14. BERTHEL, G., FISCHER, H. şi SCHEFFLER, U., Erzmetall, **32**, 1979, p. 176.
15. REUTER, J., Aufbereitungs-Technik, **3**, 1975, p. 119.
16. PRZESLAKOWSKI, S. şi WYDRA, H., Hydrometallurgy, **8**, 1982, p. 49.
17. TUMILTY, J. A., SEWARD, G. W. şi MASSAM, J. P., Canadian Mining and Metallurgical Bull., Special Volume ISCE, 1977.
18. * * * Brevet S.U.A. 4133834, 1979.
19. * * * Brevet R.F.G. 2342878, 1974.
20. JENKS, W. P., J. Amer. Chem. Soc., **81**, nr. 2, 1959, p. 475.
21. RĂZUŞ, A. C., ARVAY, Z., BARTHA, E., CONDEIU, C. şi GLATZ, A. M., Rev. Chim., (Bucureşti), **36**, nr. 4, 1985, p. 299.
22. * * * Brevet S.U.A. 3592775, 1971.
23. * * * Brevet S.U.A. 3925472, 1975.
24. * * * „Friedel-Crafts and Related Reactions", ed. Olah, G. A., Interscience Publ., **III**, New York, 1963, p. 499.
25. * * * Brevet R.F.G. 2510345, 1975.
26. STEPANIAK-BINAKIEWICZ, D., Pol. J. Chem., **54**, nr. 7—8, 1980, p. 1 567.
27. * * * Brevet R.F.G. 2313192, 1973.
28. * * * Brevet R.F.G. 2334901, 1973.
29. * * * Brevet Polonez 117888, 1983.
30. STEPANIAK-BINAKIEWICZ, D., SZYMANOWSKI, D., LUKOWSKI, A. şi ALEJSKI, K., Przem. Chem., **61**, nr. 11—12, 1982, p.466.
31. * * * Brevet R.F.G. 2656880, 1977.
32. * * * Brevet R.F.G. 2923805, 1979.
33. * * * Brevet Anglia 1530248, 1978.
34. * * * Brevet R.F.G. 3528916, 1986.
35. SZYMANOWSKI, J., Mater. Sci., 3, nr. 14, 1977, p. 215, C.A., **98**, 1982, 129983a.
36. MASSON, J., SOARES, P. şi MOREIRA, L., Min. Metal., **48**, 1984, p. 11, C.A., **102**, 1985, 188510t.

Intrat în redacţie: 6.X.1988

VIOREL FEROIU
DAN GEANĂ
ORTANSA LANDAUER

Calculul echilibrului lichid—vapori în sistemul etanol—*n*-hexan cu o ecuaţie cubică generală de stare

C.Z.: 541.123.2:547.262:547.216

*Se studiază posibilităţile unei ecuaţii cubice generale de stare în prezicerea echilibrului lichid-vapori în sistemul etanol—*n*-hexan, la presiuni joase. Parametrii de interacţiune binară utilizaţi în regulile de amestecare au fost estimaţi din coordonatele punctului azeotrop (sistemul investigat formează azeotrop cu maxim în presiune). Rezultatele obţinute cu ecuaţia cubică generală de stare sînt comparabile cu cele furnizate de modele G^E uzuale.*

*The possibility of a general cubic equation of state of predicting the liquid-vapour equilibrium in the ethanol+*n*-hexane system, at low pressure was studied. The binary interaction parameters of the mixing rules have been estimated starting from the co-ordinates of the azeotropic point (the investigated system forms an azeotrope at a maximal pressure). The results obtained by the general cubic equation of state agree with those resulting from the common G^E models.*

Изучаются возможности общего кубического уравнения состояния для предсказания равновесия жидкость-пар в системе этанол-гексан при низких давлениях. Параметры бинарного взаимодействия, использованные в правилах смешивания были оценены на основе координат азеотропной точки (изучаемая система образует азеотроп с максимумом давления). Полученные при помощи общего кубического уравнения состояния результаты сравнимы с результатами, которые даются обычными моделями G^E.

Tradiţional, ecuaţiile de stare au fost utilizate pentru calcule $P—V—T$ şi de echilibru lichid—vapori la fluide pure sau multicomponente, la presiuni înalte. În ultimii ani, s-a extins tendinţa utilizării lor pentru prezicerea echilibrelor lichid—vapori la presiuni joase [1—3]. În aceste condiţii, tratarea cu ajutorul ecuaţiei de stare se poate face comparativ cu cea uzuală, bazată pe modele de activitate [4].

În această lucrare, sînt testate posibilităţile unei ecuaţii cubice generale de stare [5] în redarea echilibrului lichid—vapori în sistemul etanol—*n*-hexan, la presiuni joase. Sistemul a fost investigat în paralel, utilizînd mai multe modele de activitate: Wilson [6], NRTL/H [7], Knox-van Ness-Hollinger (KNH) [8] şi UNIQUAC [9]. El a fost ales datorită neidealităţii sale pronunţate (pusă în evidenţă de modelele de activitate) şi pentru motivul că formează azeotrop (cu maxim în presiune). În cadrul tratării cu ecuaţia de stare, se remarcă sensibilitatea deosebită a calculelor la valorile parametrilor de interacţiune utilizaţi în regulile de amestecare. În cazul sistemului de faţă, ei au fost estimaţi din datele corespunzătoare punctului azeotrop (P_{az}, T_{az}, X_{az}). Într-o altă lucrare, este prezentat un mod diferit de estimare a acestor parametri, din valori ale coeficienţilor de activitate la diluţie infinită [10].

Ing. VIOREL FEROIU, dr. ing. DAN GEANĂ şi prof. dr. chim. ORTANSA LANDAUER, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Ecuaţia cubică generală de stare. Modelul de calcul

Ecuaţia cubică generală de stare, prezentată în lucrări anterioare [5] are urmatoarea formă pentru amestecuri de fluide:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 + c} \tag{1}$$

Pentru un fluid pur, constantele a, b, c, d sînt date de următoarele expresii [5]:

$$a(T) = \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \Omega_a \cdot \beta(T_r); \qquad b = \frac{RT_c}{P_c}\Omega_b$$
$$c = \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2}\Omega_c; \qquad d = \frac{RT_c}{P_c}\Omega_d \tag{2}$$

unde β (T_r) este o funcţie de temperatură redusă, definită:

$$\beta(T_r) = T_r^{-m} \tag{3}$$

iar Ω_a, Ω_b, Ω_c, Ω_d sînt funcţii de m, α_c (criteriul lui Riedel) şi Z_c:

$$\Omega_a = \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3}\ ; \qquad \Omega_b = Z_c - \frac{1+m}{\alpha_c + m} \tag{4}$$

$$\Omega_c = \frac{(\alpha_c - 1)^2 (3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3}\ ; \ \Omega_d = Z_c - \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)}$$

Pentru α_c se poate utiliza relaţia:

$$\alpha_c = 0{,}9076\ [1 + T_f (T_c - T_f)^{-1} \cdot \ln P_c] \tag{5}$$

Parametrii α_c şi m ai fiecărui component pot fi estimaţi în diferite moduri prezentate în lucrări anterioare [11].

Regulile de amestecare clasice (cu un singur parametru de interacţiune binară, k_{ij}):

$$a = \sum_i \sum_j X_i X_j a_{ij} \tag{6a}$$

$$b = \sum_i X_i b_i \tag{6b}$$

$$c = \sum_i \sum_j X_i X_j c_{ij} \tag{6c}$$

$$d = \sum_i X_i d_i \tag{6d}$$

cu:

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} \left(1 - k_{ij}^a\right) \tag{7}$$

$$c_{ij} = \pm (|c_i| \cdot |c_j|)^{1/2}\ ; \left(\begin{matrix}\text{„+”} \\ \text{„−”}\end{matrix}\ \begin{matrix}\text{pentru } c_i,\ c_j > 0; \\ \text{pentru } c_i \text{ sau } c_j < 0\end{matrix}\right) \tag{8}$$

folosite cu rezultate bune în calculele efectuate la presiuni înalte cu ecuaţia (1), [12], nu au prezentat, suficientă flexibilitate la presiuni joase.

În această lucrare, au fost utilizate reguli de amestecare cu doi parametri de interacţiune de tip Stryjek-Vera [13] cu aceeaşi formă pentru coeficienţii a, b, c, d, ca cea dată de ecuaţiile (6) dar cu a_{ij} exprimat diferit:

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} (1 - X_i k_{ij} - X_j k_{ji}) \tag{9}$$

unde

$$a_{ij} = a_{ji} \text{ dar } k_{ij} \neq k_{ji}.$$

Au fost utilizate, de asemenea, reguli de amestecare care iau în considerare o formă pătratică pentru coeficientul b, de tipul:

$$b = \sum_i \sum_j b_{ij} X_i X_j \tag{10}$$

cu:

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left(1 - k_{ij}^b\right) \tag{10a}$$

iar a_{ij} calculat cu expresia (7) $\left(k_{ij}^a \neq k_{ij}^b\right)$.

Rezultatele au fost asemănătoare cu cele obţinute cu regulile de tip Stryjek-Vera.

Pentru calculul coeficientului de fugacitate, φ_i, în amestec s-a utilizat relaţia cunoscută:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln Z \tag{12}$$

care pentru ecuaţia de stare (1) devine:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b + n \dfrac{\partial b}{\partial n_i}}{V-b} - \left(2a + n \frac{\partial a}{\partial n_i}\right) \cdot \frac{E}{RT} - \frac{a\left(d + n \dfrac{\partial d}{\partial n_i}\right)}{RT\left[(V-d)^2 + c\right]} - \frac{a\left(2c + n \dfrac{\partial c}{\partial n_i}\right)}{2RT \cdot c} \cdot \left[\frac{V-d}{(V-d)^2 + c} - E\right] - \ln Z \tag{13}$$

În ecuaţia (13) derivatele parţiale corespunzătoare regulilor de amestecare de tip Stryjek-Vera sînt:

$$n \frac{\partial a}{\partial n_i} = 2\left(\sum_j X_j a_{ij} - a\right) - 2X_i X_j^2 (k_{ij} - k_{ji}) (a_i \cdot a_j)^{1/2} \tag{14a}$$

$$n \frac{\partial b}{\partial n_i} = b_i - b \tag{14b}$$

$$n \frac{\partial c}{\partial n_i} = 2\left(\sum_j X_j c_{ij} - c\right) \tag{14c}$$

$$n \frac{\partial d}{\partial n_i} = d_i - d \tag{14b}$$

Pentru regulile de amestecare care utilizează formă pătratică pentru coeficientul b (ecuaţia (10) şi (10 a)) derivatele sînt:

$$n \frac{\partial a}{\partial n_i} = 2\left(\sum_j X_j a_{ij} - a\right) \tag{15a}$$

$$n \frac{\partial b}{\partial n_i} = 2\left(\sum_j X_j b_{ij} - b\right) \tag{15b}$$

ultimele două ecuaţii fiind identice cu (14 c) şi (14 d).

Expresia E care apare în ecuaţia (13) are următoarea formă:

$$E = \frac{1}{2\sqrt{-c}} \ln \frac{V - d + \sqrt{-c}}{V - d - \sqrt{-c}} \text{ pentru } c < 0 \tag{16a}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{c}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{c}}{V-d} \text{ pentru } c > 0 \tag{16b}$$

$$E = \frac{1}{V-d} \text{ pentru } c = 0 \tag{16c}$$

Calculele au fost efectuate utilizînd modelul „fugacitate” în ambele faze (lichid şi vapori). Condiţia generală de echilibru termodinamic:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1,2 - N) \tag{17}$$

devine, în acest caz:

$$f_i^L(T, P, X) = f_i^V(T, P, Y) \quad (18)$$

iar, prin introducerea coeficienților de fugacitate:

$$X_i \varphi_i^L(T, P, X) = Y_i \varphi_i^V(T, P, Y) \quad (19)$$

Tipurile de calcule de echilibru împreună cu algoritmii respectivi sînt descrise, pe larg, într-o lucrare anterioară [12].

Ecuația (19) a servit la evaluarea parametrilor de interacțiune binară folosiți în regulile de amestecare, atît în cele de tip Stryjek-Vera, cît și în cele care utilizează formă pătratică pentru coeficientul b. Notînd cei doi parametri cu k_{12} și k_{21} și aplicînd ecuația (19) în punctul azeotrop (T_{az}, P_{az}, X_{az}) rezultă pentru un amestec de doi componenți următorul sistem de ecuații neliniare:

$$\varphi_1^L(k_{12}, k_{21}) - \varphi_1^V(K_{1,2}\ k_{21}) = 0 \quad (20)$$

$$\varphi_2^L(k_{12}, k_{21}) - \varphi_2^V(k_{1,2}\ k_{21}) = 0$$

S-a ținut cont de faptul că pentru punctul azeotrop:

$$X_1 = Y_1 \text{ și } X_2 = Y_2$$

Prin rezolvarea sistemului (20), se obțin valorile parametrilor de interacțiune k_{12} și k_{21}, utilizați apoi în calculele de echilibru.

Rezultate

Au fost efectuate calcule la presiuni joase, cu ecuația de stare (1), conform procedeului expus anterior, pentru sistemul etanol—*n*-hexan, la patru temperaturi: $T_1 = 303{,}15$ K; $T_2 = 323{,}15$ K; $T_3 = 333{,}15$ K și $T_4 = 343{,}15$ K. Calculele au fost de tipul „Bubble-P", metoda fiind descrisă detaliat într-o lucrare anterioară [12].

Parametrii critici ai substanțelor sînt prezentați în tabelul 1 *a*.

Tabelul 1 *a*

PARAMETRII CRITICI AI COMPONENȚILOR PURI

Substanța	T_c, K	P_c, atm	V_c, l/mol	Z_c	Literatură
Etanol	516,2	63	0,166	0,248	[14]
n-Hexan	507,4	29,3	0,370	0,260	[14]

Parametrii m și α_c au fost determinați pentru fiecare component astfel: pentru α_c s-a utilizat expresia de calcul (5), iar m a fost estimat prin încercări, astfel încît, la temperatura de lucru, ecuația de stare să redea exact presiunea de vapori a componentului pur. Valorile parametrilor m și α_c sînt prezentate în tabelul 1 *b*.

Au fost utilizate regulile de amestecare de tip Stryjek-Vera (ecuațiile (6*a*—*d*, 8, 9)) la toate cele

Tabelul 1 *b*

PARAMETRII m și α_c AI COMPONENȚILOR PURI

Substanța	m				α_c
	$T_1 = 303{,}15$K	$T_2 = 323{,}15$K	$T_3 = 333{,}15$K	$T_4 = 343{,}15$K	toate temperaturile
Etanol	0,680	0,705	0,713	0,720	8,933
n-Hexan	0,470	0,470	0,471	0,472	7,240

patru temperaturi. La $T = 323{,}15$ K, au fost efectuate calcule și cu regulile de amestecare care utilizează pentru coeficientul b o formă pătratică (ecuațiile (6 *a*), (10), (6 *c*), (6 *d*), (7), (8), (10 *a*)). Rezultatele obținute în ambele situații nu diferă semnificativ.

Parametrii de interacțiune k_{12} și k_{21} au fost determinați la fiecare temperatură prin rezolvarea sistemului de ecuații neliniare (20). Pentru rezolvarea sistemului, s-a utilizat un algoritm de tip Newton-Raphson. Valorile lor împreună cu coordonatele punctului azeotrop pe care s-a făcut estimarea sînt prezentate în tabelul 2. La temperatura $T = 323{,}15$ K, apar două perechi de valori pentru parametrii de interacțiune: $k_{12}^{(1)}$ și $k_{21}^{(1)}$ pentru regulile de amestecare de tip Stryjek-Vera și $k_{12}^{(2)}$, $k_{21}^{(2)}$ pentru regulile de amestecare cu formă pătratică pentru coeficientul b.

La temperatura $T = 323{,}15$ K, au fost efectuate calcule și cu parametrii de interacțiune $k_{12} = k_{21} = 0$. Rezultatele sînt prezentate în diagrama P—X, Y din figura 1. Se observă diferențe importante între valorile experimentale și curba calculată. Se remarcă faptul că este bine prezisă, totuși, compoziția punctului azeotrop.

În figura 2, este prezentată aceeași diagramă P—X, Y la $T = 323{,}15$ K, cu valorile pentru para-

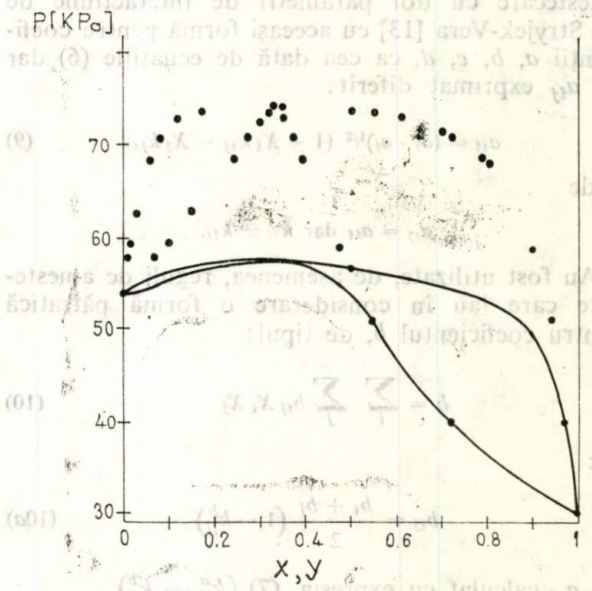


Fig 1. Dependența P—X—Y la $T = 323{,}15$ K pentru sistemul etanol—*n*-hexan calculată cu ecuația de stare (1) cu $k_{12} = k_{21} = 0$. Punctele reprezintă valori experimentale [15].

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR DE INTERACȚIUNE UTILIZAȚI ÎN REGULILE DE AMESTECARE

Temperatura, (K)	Coordonate punct azeotrop		$k_{12}^{(1)}$	$k_{21}^{(1)}$	$k_{12}^{(2)}$	$k_{21}^{(2)}$
	P, kPa	X				
303,15	32,08;	0,2687	−0,0828	0,1385	—	—
323,15	73,95;	0,3563	−0,0074	0,1309	0,3094	0,2393
333,15	107,51;	0,3255	−0,0646	0,1735	—	—
343,15	152,29;	0,3255	−0,0869	0,1978	—	—

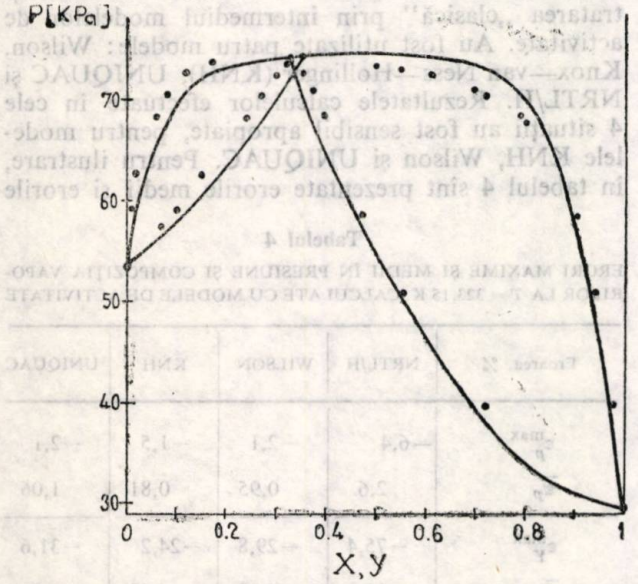


Fig. 2. Dependența P—X—Y la $T = 323{,}15$ K pentru sistemul etanol — n-hexan calculată cu ecuația de stare (1) cu $k_{12} = 0{,}0074$ și $k_{21} = 0{,}1309$ obținute din punctul azeotrop. Punctele reprezintă valori experimentale [15].

Tabelul 3

VALORILE ERORILOR MEDII ÎN PRESIUNE ȘI ÎN COMPOZIȚIA VAPORILOR. DATE EXPERIMENTALE [15]

Temperatura, K	$\bar{\varepsilon}_p^{*}$, %	ε_Y^{*}, %	$\bar{\varepsilon}_p^{**}$, %	$\bar{\varepsilon}_Y^{**}$, %
303,15	7,13	—	—	—
323,15	3,15	8,66	4,3	12,9
333,15	5,41	—	—	—
343,15	6,09	—	—	—

* calculate cu regulile de amestecare de tip Stryjek-Vera; ** calculate cu regulile de amestecare cu formă pătratică pentru b.

metrii de interacțiune obținute din coordonatele punctului azeotrop. Concordanța dintre curba calculată și valorile experimentale este net superioară situației anterioare.

Pentru aprecierea rezultatelor calculelor, s-au evaluat la fiecare temperatură erorile relative în presiune pe întreg domeniul de compoziție (cuprins între $X = 0$ și $X = 1$), precum și erorile medii în presiune. În figurile 3—6, este prezentată dependența ε_p — X la temperatura respectivă. Valorile erorilor medii în presiune sînt prezentate în tabelul 3.

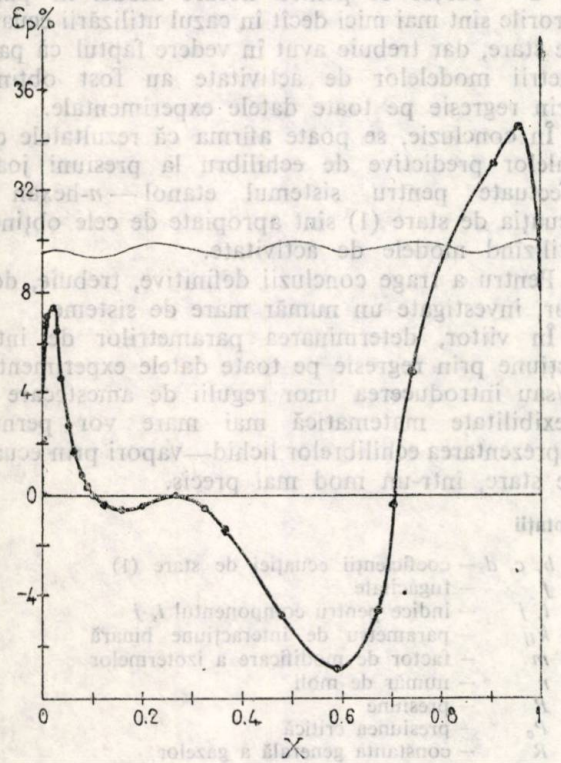


Fig. 3. Variația erorii relative în presiune cu compoziția (X) pentru sistemul etanol — n-hexan la $T = 303{,}15$ K

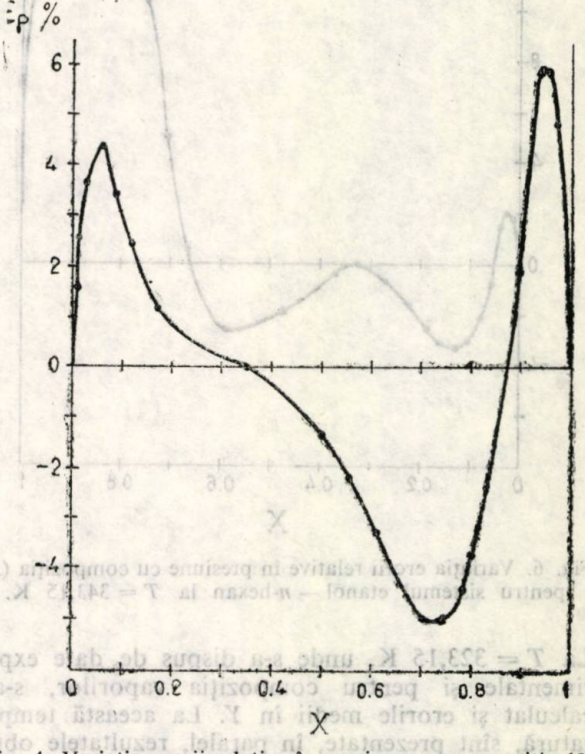


Fig. 4. Variația erorii relative în presiune cu compoziția (X) pentru sistemul etanol — n-hexan la $T = 323{,}15$ K.

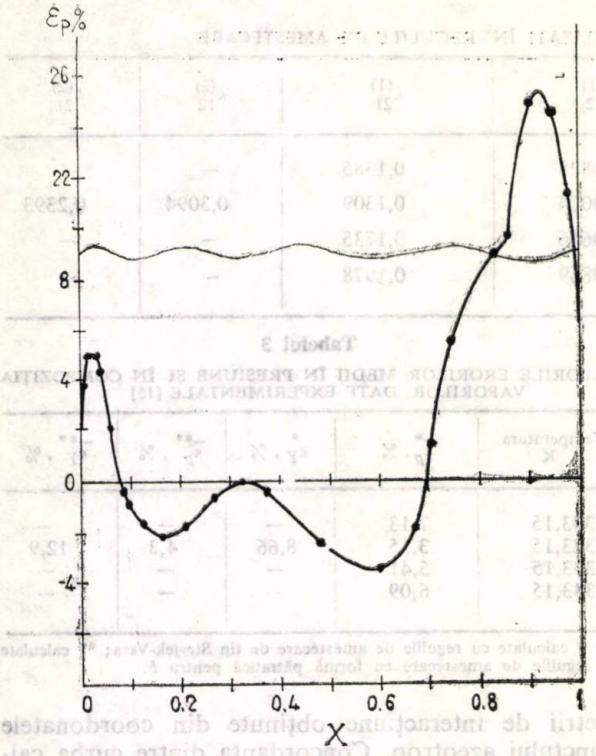


Fig. 5. Variaţia erorii relative în presiune cu compoziţia (X) pentru sistemul etanol — n-hexan la $T = 333{,}15$ K.

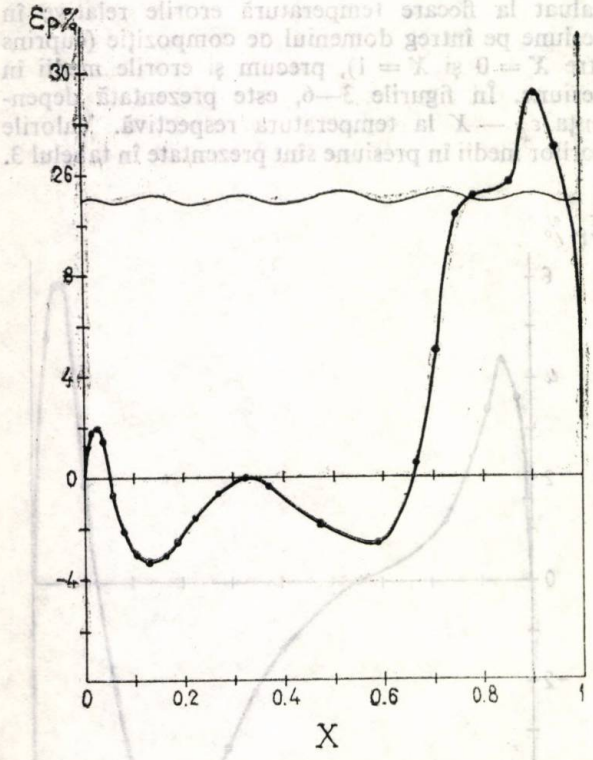


Fig. 6. Variaţia erorii relative în presiune cu compoziţia (X) pentru sistemul etanol — n-hexan la $T = 343{,}15$ K.

La $T = 323{,}15$ K, unde s-a dispus de date experimentale şi pentru compoziţia vaporilor, s-au calculat şi erorile medii în Y. La această temperatură, sînt prezentate, în paralel, rezultatele obţinute cu cele două tipuri de reguli de amestecare:

1. reguli de amestecare de tip Stryjek-Vera;
2. reguli de amestecare cu formă pătratică pentru coeficientul b.

Se remarcă rezultatele sensibil apropiate.

Din figurile 3—6, se observă existenţa unor erori maxime în presiune (cu valori de pînă la 34%) în domeniul de compoziţie $X = 0{,}8 - 1$, pe restul intervalului erorile fiind sub 8%. Erorile medii în presiune se situează la toate temperaturile sub valoarea de 7,2%, aşa cum rezultă din tabelul 3.

Pentru sistemul investigat, etanol—n-hexan, au fost efectuate calcule de echilibru utilizînd şi tratarea „clasică" prin intermediul modelelor de activitate. Au fost utilizate patru modele: Wilson, Knox—van Ness—Hollinger (KNH), UNIQUAC şi NRTL/H. Rezultatele calculelor efectuate în cele 4 situaţii au fost sensibil apropiate, pentru modelele KNH, Wilson şi UNIQUAC. Pentru ilustrare, în tabelul 4 sînt prezentate erorile medii şi erorile

Tabelul 4

ERORI MAXIME ŞI MEDII ÎN PRESIUNE ŞI COMPOZIŢIA VAPORILOR LA $T = 323{,}15$ K, CALCULATE CU MODELE DE ACTIVITATE

Eroarea, %	NRTL/H	WILSON	KNH	UNIQUAC
ε_p^{max}	−6,4	−2,1	−1,5	−2,1
$\bar{\varepsilon}_p$	2,6	0,95	0,81	1,06
ε_Y^{max}	−75,4	−29,8	−24,2	−31,6
$\bar{\varepsilon}_Y$	11,3	4,95	4,40	5,31

maxime în presiune şi în compoziţia vaporilor la $T = 323{,}15$ K pentru fiecare model în parte. Erorile sînt mai mici decît în cazul utilizării ecuaţiei de stare, dar trebuie avut în vedere faptul că parametrii modelelor de activitate au fost obţinuţi prin regresie pe toate datele experimentale.

În concluzie, se poate afirma că rezultatele calculelor predictive de echilibru la presiuni joase, efectuate pentru sistemul etanol — n-hexan cu ecuaţia de stare (1) sînt apropiate de cele obţinute utilizînd modele de activitate.

Pentru a trage concluzii definitive, trebuie, desigur, investigate un număr mare de sisteme.

În viitor, determinarea parametrilor de interacţiune prin regresie pe toate datele experimentale şi/sau introducerea unor regulii de amestecare cu flexibilitate matematică mai mare vor permite reprezentarea echilibrelor lichid—vapori prin ecuaţii de stare, într-un mod mai precis.

Notaţii

a, b, c, d — coeficienţii ecuaţiei de stare (1)
f — fugacitate
i, j — indice pentru componentul i, j
k_{ij} — parametru de interacţiune binară
m — factor de modificare a izotermelor
n — număr de moli
P — presiune
P_c — presiunea critică
R — constanta generală a gazelor
T — temperatura
T_c — temperatura critică

T_r — temperatura redusă
V — volum molar
X — vector fracţie molară lichid
Y — vector fracţie molară vapori
Z_c — factor de compresibilitate critic
α_c — criteriul lui Riedel
ε — eroare relativă
$\overline{\varepsilon}$ — eroare medie
φ — coeficient de fugacitate
μ — potenţial chimic

Bibliografie

1. HURON, M. J. şi VIDAL, J. Fluid Phase Equil., 3, 1979, p. 255.
2. MATHIAS, P. M. şi COPEMAN, T. W., Fluid Phase Equil., 13, 1983, p. 91.
3. GORAL, M., MACZYNSKI, A., SCHMIDT, G. şi WENZEL, H., Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 1981, p. 267.
4. SCHWARTZENTRUBER, J., PONCE-RAMIREZ, L., şi RENON, H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 1986, p. 804.
5. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, 1986, p. 303; 37, 1986, p. 951; 38, 1987, p. 975.
6. WILSON, G. M., J. Amer. Chem. Soc., 386, 1964, p. 127.
7. LANDAUER, O., MATEESCU, C., GEANĂ, D., şi IULIAN, O., Comunicare la Conferinţa de Chimie şi Inginerie Chimică, Bucureşti, 1985.
8. KNOX, D. E., van NESS, H. C., şi HOLLINGER, H. B., Fluid Phase, Equilibria, 15, 1984, p. 267.
9. ABRAMS, D. S., şi PRAUSNITZ, J. M., AIChE Journal, 14, 1968, p. 116.
10. FEROIU, V. şi GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., 34, 1989.
11. GEANĂ, D., FEROIU, V. şi LANDAUER, O., Rev. Roumaine Chim., 32, 1987, p. 863.
12. FEROIU, V., GEANĂ, D. şi LANDAUER, O., Rev. Chim. (Bucureşti), 39, 1988, p. 315.
13. STRYJEK, R. şi VERA, J. H., Fluid Phase Equil., 25, 1986, p. 279.
14. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. şi SHERWOOD, T. K., The Properties of Gases and Liquids, 3-d Edition, Mc. Graw-Hill, New York, 1977.
15. WOLFF, H., şi GOETZ, R., Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 100,1976, p. 25

Intrat în redacţie: 23.VI.1988

recenzii

* * * **Cibernetica şi revoluţia tehnico-ştiinţifică.** Coordonatori: M. MĂNESCU, M. FLORESCU, E. NICULESCU-MIZIL, Ed. Academiei, R.S.R., Bucureşti, 1988, 719 pag.

Lucrarea conţine o culegere de comunicări şi sinteze ale acestora, prezentate la a 3-a Conferinţă naţională de cibernetică, Bucureşti, 3—4 octombrie 1985, referitoare la aplicaţii ce au adus o contribuţie majoră la revoluţia tehnico-ştiinţifică contemporană, la automatizarea şi robotizarea producţiei, la creşterea productivităţii muncii, la dezvoltarea multilaterală, de ansamblu, a societăţii. Se evidenţiază atenţia pe care o acordă ciberneticii conducerea superioară de partid şi se stat, faptul că preşedintele României, tovarăşul Nicolae Ceauşescu a plasat apariţia şi dezvoltarea ciberneticii şi informaticii în cadrul ştiinţei conducerii, context în care aceasta devine tot mai mult un instrument ştiinţific de conducere şi planificare, de producţie şi gestiune economică. Cibernetica a pus în evidenţă noi şi importante valenţe teoretice şi operaţionale ale legii conexiunii universale, marcînd un salt calitativ în procesul dialectic al devenirii cunoaşterii umane, cu largi implicaţii în sectorul hotărîtor al dezvoltării sociale — producţia materială. Prin aceasta, cibernetica s-a impus ca ştiinţă militantă, ca ştiinţă de avangardă a secolului nostru.

Comunicarea acad. prof. M. Mănescu, preşedintele Comisiei de cibernetică a Academiei R.S.R. „Bazele teoretice ale ciberneticii. Conceptul de sistem, model, informaţii", prezentată la deschiderea Conferinţei, a orientat lucrările către abordări profund ştiinţifice, fundamentate pe studii laborioase.

Comunicarea ing. M. Florescu, membru corespondent al Academiei R.S.R., vicepreşedinte al Comisiei de cibernetică, reflectă rolul ciberneticii în dezvoltarea ştiinţei şi tehnologiei, prezentînd sistemul informatic SISTEH, care asigură furnizarea operativă de elemente în ajutorul deciziei, atît pentru conducerea activităţii de cercetare (prin variante de strategii), cît şi pentru optimizarea activităţii propriu-zise de cercetare (prin modelarea şi simularea dinamicii procesului de cercetare, inclusiv impactul acestuia cu producţia). Se subliniază preocuparea pentru dezvoltarea industriei chimice a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, care, în cuvîntarea la al III-lea Congres naţional de chimie, a cerut ca cercetarea să pună un accent deosebit pe elaborarea de noi tehnologii şi pe modernizarea celor existente, astfel încît să se asigure o valorificare superioară a materiilor prime, realizarea unor consumuri minime de materiale şi energie, obţinerea de produse de înaltă calitate.

Particularităţile sistemelor cibernetice social-economice constituie obiectul comunicării prof. univ. dr. E. Niculescu-Mizil, vicepreşedinte al Comisiei de cibernetică, comunicare ce prezintă concluzii practice pe care le poate aduce cercetarea similitudinilor sau analogiilor între categoriile biologiei şi cele ale sociologiei, fără a nega, însă, că asemenea tipuri de cercetări au un puternic caracter teoretic şi fundamental, în scopul căutării unor noi deschideri în ştiinţa, gîndirea şi cunoaşterea umană.

Ca latură a dezvoltării forţelor de producţie, cibernetizarea proceselor tehnologice, în speţă a celor din industria chimică, se regăseşte în comunicări ca: Elemente de inteligenţă artificială pentru simularea şi optimizarea valorificării ţiţeiului în rafinării şi combinate petrochimice (M. M. Ciochină); Model şi metodă de determinare a conţinutului potenţial de fracţii uşoare din ţiţei cu ajutorul calculatorului (G. I. Bărbatu, V. Ionescu şi N. Ioanesi); Proiectarea sistemelor optime de coloane de rectificare utilizînd strategii evolutive (D. Rusu); Echilibru lichid—vapori algoritm şi convergenţă în cazul adiabatic (I. Ciolan); Din experienţa conducerii cu calculatorul a procesului de separare a propenei (V. Marinoiu, N. Paraschiv, C. Bucur, C. Marinescu şi C. Pătrăşcioiu); Conducerea cu calculatorul a unui bioreactor de laborator (I. Dumitrache, F. Munteanu, G. Musca, R. Giurcă şi E. Marica).

Robotizarea, indisolubil legată de progresul tehnic şi de creşterea productivităţii, se regăseşte în comunicarea prof. univ. dr. E. Niculescu-Mizil, care accentuează aspectele robotizării producţiei în industriile chimică şi petrochimică, arătînd că robotica poate fi considerată ca o creaţie a interdisciplinarităţii, situată la interferenţa dintre inginerie, biologie (antropomecanică), bionică, cibernetică şi informatică.

În cadrul mai general al tehnicilor-suport pentru cibernetica industrială, comunicarea ing. M. T. Gruescu constituie o contribuţie interesantă la validarea seriilor de date necesare determinării regimurilor optimale în conducerea proceselor tehnologice.

Tendinţele de evoluţie a sistemelor cibernetice industriale sînt sintetizate în comunicarea dr. ing. A. Davidoviciul analizîndu-se factorii de influenţă, care determină această evoluţie: factori exogeni (economici şi politici, sociali) şi factori endogeni (ştiinţifici şi metodologici, tehnologici). Se arată că, în practica sistemelor cibernetice industriale, se aplică rezultate teoretice importante, cum sînt: reglarea numerică directă, reglarea multivariabilă, reglarea optimală (în regim static sau dinamic), reglarea adaptivă, funcţii de monitorizare/diagnosticare a funcţionării utilajelor şi prevenire avarii ş.a. Avantajele tehnico-economice ale utilizării acestor metode sînt legate de creşteri de randamente şi productivităţi ale instalaţiilor tehnologice, chiar şi pentru procese şi instalaţii unde acest lucru nu era realizabil prin utilizarea metodelor clasice de reglare automată, cum sînt procesele tehnologice cu perturbaţii mari, cu timpi morţi semnificativi, cu parametri multipli puternic cuplaţi între ei (reactoare chimice, coloane de distilare, cuptoare de ciment, furnale etc.), procese critic stabile (reactoare nucleare), procese cu parametri distribuiţi, procese cu parametri ce nu pot fi măsuraţi direct ş.a.

Folosind conceptele fundamentale ale ciberneticii în cele mai diferite domenii: industrie, agricultură, construcţii, transporturi şi telecomunicaţii, circulaţia mărfurilor, volumul răspunde cerinţelor obiective pe care le implică conducerea proceselor economice şi sociale în făurirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate.

ARIADNA GHEORGHIU

ANGELICA POPA
ANIŞOARA BOLD
MIHAI CRUCEANU
EVELINE POPOVICI
CONSTANTIN LUCA

Schimbul ionic al unor elemente divalente pe site moleculare NaX în mediul apă—solvent organic

C.Z.: 661.183.6

S-a studiat schimbul ionic al Ni(II), Cu(II), Zn(II), şi Cd(II) pe sita moleculară NaX în soluţie apoasă, solvent organic şi amestec apă—solvent organic la diferite temperaturi. S-au calculat coeficienţii de repartiţie, selectivitate, difuzie şi energia de activare.

The Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ionic exchange on the NaX molecular sieve in an aqueous solution, in organic solvent and water-organic solvent mixture at different temperatures was studied. The distribution, selectivity, diffusion and activation energy coefficients were calculated.

Изучался ионный обмен Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd (II) на молекулярном сите NaX в водном растворе, органическом растворителе и смеси вода-органический растворитель при разных температурах. Рассчитаны коэффициенты распределения, избирательность, диффузия и энергия активации.

Proprietăţile de schimb ionic pe care le au sitele moleculare zeolitice în soluţii apoase au făcut obiectul a numeroase cercetări [1—16], care au abordat atît aspecte teoretice, cît şi unele aplicaţii practice, ştiind că natura cationilor aflaţi în zeolit poate să modifice foarte mult stabilitatea acestuia, caracteristicile de adsorbţie şi proprietăţile catalitice.

Comportarea sitelor moleculare la schimb ionic în mediu de solvent organic este, însă, mai puţin cercetată [17—21], deşi în practică se întîlnesc frecvente cazuri în care sitele moleculare sînt folosite în astfel de sisteme; de aceea, prezintă interes studiul comportării la schimbul ionic a sitei moleculare Na*X* pentru unele elemente tranziţionale, în soluţii apoase, metanolice şi apă—metanol.

Partea experimentală

S-au folosit:

— Soluţii-standard $5 \cdot 10^{-2}$ M de azotaţi ai elementelor Ni (II), Cu (II), Zn (II) şi Cd (II) în apă, metanol şi 50% apă + 50% metanol. Concentraţia soluţiei în ionul de schimb a fost aleasă în aşa fel încît schimbul ionic să aibă loc în condiţii în care viteza este condiţionată de difuziunea în interiorul fazei solide. După Kunin şi Myers [22], aceasta se poate realiza atunci cînd concentraţia ionilor din soluţie este cuprinsă între $3 \cdot 10^{-3}$ şi $1 \cdot 10^{-1}$ M.

Sită moleculară Na*X* din producţie curentă de la Combinatul de Produse Sodice — Govora, care după calcinare timp de 3 h la 450°C se caracterizează prin $SiO_2 / Al_2O_3 = 2{,}82$; $Na/Al = 0{,}93$; mechiv. Na^+ / g sită = 5,92; diametrul mediu al particulelor = 250 μ.

Determinările s-au efectuat în condiţii statice, la temperaturi de 20 şi 40°C, folosind un aparat care a permis atît termostatarea, cît şi agitarea uniformă a probelor.

Pentru stabilirea curbelor cinetice, 1 g sită moleculară NaX activată în prealabil la 450°C, timp de 3 h, a fost pusă în contact cu *n* ml soluţie, care conţine o cantitate de ioni de schimb echivalentă cu aceea a ionilor de Na din sită. După agitare, la intervale de timp diferite, probele au fost rapid filtrate şi analizate, determinîndu-se prin metoda complexonometrică concentraţia ionului de schimb în soluţie şi în faza solidă.

Rezultate şi discuţii

Comportarea la schimb ionic, în funcţie de timp şi temperatură, pentru perechile de ioni $Na^+ — Ni^{2+}$, $Na^+ — Cu^{2+}$, $Na^+ — Zn^{2+}$ şi $Na^+ — Cd^{2+}$, este prezentată în figurile 1—4.

Se constată că în toate cazurile viteza de schimb în soluţii apoase şi 50% apă + 50% metanol este aproximativ aceeaşi, echilibrul stabilindu-se după circa 60 min. În soluţii metanolice, viteza de schimb este mai mică, stabilirea echilibrului realizîndu-se după 90 min.

Prof. dr. chim. ANGELICA POPA, conf. dr. chim. ANIŞOARA BOLD, prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. EVELINE POPOVICI şi dr. chim. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

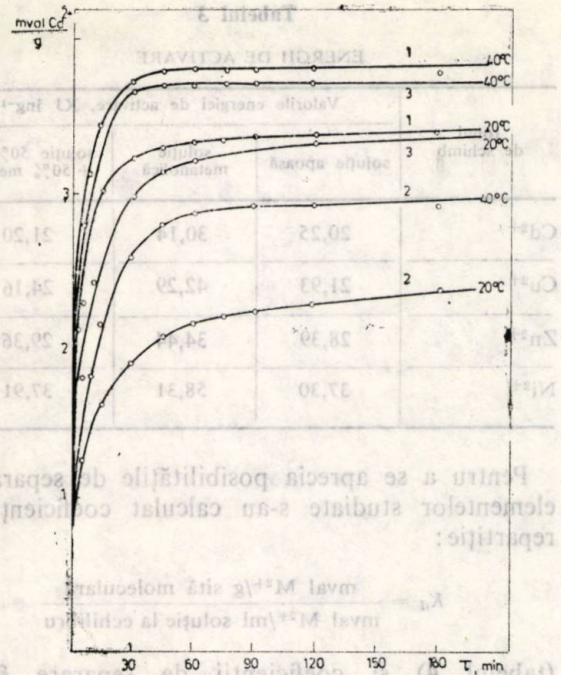


Fig. 1. Cinetica schimbului ionic pentru Cd^{2+} pe sita moleculară Na*X*, la temperatura de 20 și 40°C, în diferiți solvenți: *1* — soluție apoasă; *2* — soluție metanolică; *3* — soluție 50% apă + 50% metanol.

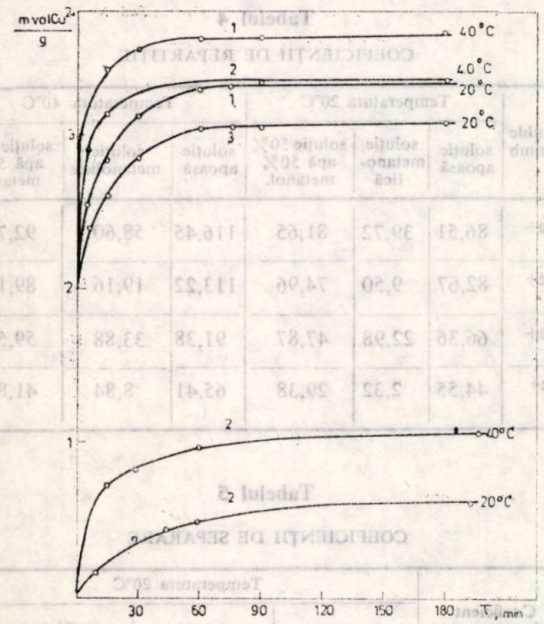


Fig. 2. Cinetica schimbului ionic pentru Cu^{2+} pe sita moleculară NaX, la temperatura de 20 și 40°C, în diferiți solvenți: *1* — soluție apoasă; *2* — soluție metanolică; *3* — soluție 50% apă + 50% metanol.

Capacitatea de schimb la echilibru, pentru toți ionii studiați, crește în ordinea:

metanol < 50% apă + 50% metanol < apă

Valorile coeficienților de selectivitate obținuți din relația:

$$S = \frac{q_{M^{2+}} \cdot C_{Na^+}}{q_{Na^+} \cdot C_{M^{2+}}}$$

în care:

$q_{M^{2+}}$; q_{Na^+} — concentrația mval/g sită moleculară;

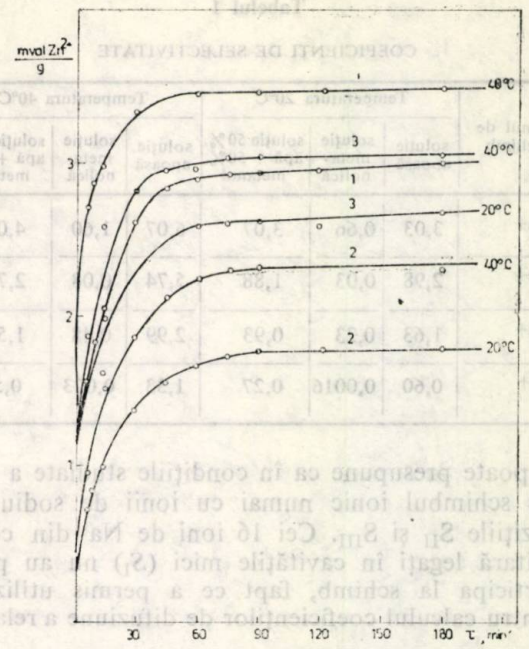


Fig. 3. Cinetica schimbului ionic Zn^{2+} pe sita moleculară NaX, la temperatura de 20 și 40°C, în diferiți solvenți: *1* — soluție apoasă; *2* — soluție metanolică; *3* — soluție 50% apă + 50% metanol.

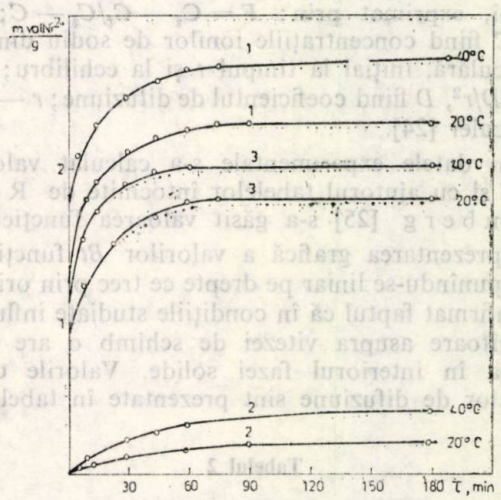


Fig. 4. Cinetica schimbului ionic Ni^{2+} pe sita moleculară NaX, la temperatura de 20 și 40°C, în diferiți solvenți: *1* — soluție apoasă; *2* — soluție metanolică; *3* — soluție 50% apă + 50% metanol.

$C_{M^{2+}}$; C_{Na^+} — concentrația mval/ml soluție la echilibru;

sînt prezentate în tabelul 1.

Schimbul ionic la echilibru se realizează în ordinea:

$Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ pentru soluții apoase și amestec apă—metanol și $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ pentru soluții metanolice.

Din graficele prezentate în figurile 1—4, se observă, de asemenea, că gradul maxim de schimb al ionului Na^+ din sita NaX cu ionii cercetați este de 65%. Ținînd cont de structura zeolitului de tip X, în care ionii de sodiu pot ocupa poziții diferite: S_I, S_{II}, S_{III} [23] în rețeaua hidratată a acestuia,

Tabelul 1

COEFICIENŢI DE SELECTIVITATE

Ionul de schimb	Temperatura 20°C			Temperatura 40°C		
	soluţie apoasă	soluţie metanolică	soluţie 50% apă + 50% metanol	soluţie apoasă	soluţie metanolică	soluţie 50% apă + 50% metanol
Cd^{2+}	3,03	0,66	3,07	6,07	1,60	4,07
Cu^{2+}	2,98	0,03	1,88	5,74	0,08	2,72
Zn^{2+}	1,63	0,23	0,93	2,99	0,48	1,50
Ni^{2+}	0,60	0,0016	0,27	1,33	0,023	0,53

se poate presupune că în condiţiile studiate a avut loc schimbul ionic numai cu ionii de sodiu din poziţiile S_{II} şi S_{III}. Cei 16 ioni de Na din celula unitară legaţi în cavităţile mici (S_I) nu au putut participa la schimb, fapt ce a permis utilizarea pentru calculul coeficienţilor de difuziune a relaţiei:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\,[-n^2 \beta t]$$

în care: F reprezintă gradul de atingere a echilibrului, exprimat prin: $F = C_i - C_t / C_i - C$; C_i, C_t, C fiind concentraţiile ionilor de sodiu din sita moleculară, iniţial la timpul t şi la echilibru; $\beta = \pi^2 D/r^2$, D fiind coeficientul de difuziune; r — raza particulei [24].

Din datele experimentale s-a calculat valoarea lui F şi cu ajutorul tabelelor întocmite de Reinchenberg [25] s-a găsit valoarea funcţiei Bt.

Reprezentarea grafică a valorilor Bt funcţie de t, dispunîndu-se liniar pe drepte ce trec prin origine, a confirmat faptul că în condiţiile studiate influenţa hotărîtoare asupra vitezei de schimb o are difuziunea în interiorul fazei solide. Valorile coeficienţilor de difuziune sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

COEFICIENŢII DE DIFUZIUNE

Ionul de schimb	Valorile coeficientului de difuziune, $D \cdot 10^8$, cm^2/s.					
	soluţie apoasă		soluţie metanolică		soluţie 50% apă + 50% metanol	
	20°C	40°C	20°C	40°C	20°C	40°C
Cd^{2+}	1,86	3,11	0,82	1,81	1,45	2,53
Cu^{2+}	1,95	3,57	0,28	0,85	1,84	3,47
Zn^{2+}	1,30	2,74	0,70	1,75	1,17	2,53
Ni^{2+}	0,95	2,53	0,08	0,37	0,92	2,49

Avînd în vedere că variaţia coeficientului de difuziune în raport cu temperatura este o funcţie de timp Arrhenius $D_t = D_0 \exp\,[-E/RT]$, s-au calculat energiile de activare date în tabelul 3.

Tabelul 3

ENERGII DE ACTIVARE

Ionul de schimb	Valorile energiei de activare, KJ ing^{-1}		
	soluţie apoasă	soluţie metanolică	soluţie 50% apă + 50% metanol
Cd^{2+}	20,25	30,14	21,20
Cu^{2+}	21,93	42,29	24,16
Zn^{2+}	28,39	34,44	29,36
Ni^{2+}	37,30	58,31	37,91

Pentru a se aprecia posibilităţile de separare a elementelor studiate s-au calculat coeficienţii de repartiţie:

$$K_d = \frac{\text{mval } M^{2+}/\text{g sită moleculară}}{\text{mval } M^{2+}/\text{ml soluţie la echilibru}}$$

(tabelul 4) şi coeficienţii de separare $K^B_{d_A} = K_{d_B}/K_{d_A}$ (tabelul 5).

Tabelul 4

COEFICIENŢII DE REPARTIŢIE

Ionulde schimb	Temperatura 20°C			Temperatura 40°C		
	soluţie apoasă	soluţie metanolică	soluţie 50% apă 50% metanol.	soluţie apoasă	soluţie metanolică	soluţie 50% apă 50% metanol
Cd^{2+}	86,51	39,72	81,65	116,45	58,60	92,76
Cu^{2+}	82,67	9,50	74,96	113,22	19,16	89,17
Zn^{2+}	66,36	22,98	47,87	91,38	33,88	59,54
Ni^{2+}	44,55	2,32	29,38	65,41	8,84	41,86

Tabelul 5

COEFICIENŢII DE SEPARARE

Coeficient de separare	Temperatura 20°C		
	soluţie apoasă	soluţie metanolică	soluţie 50% apă 50% metanol
K^{Cd}_{dCu}	1,046	4,18	1,09
K^{Cd}_{dZn}	1,304	1,73	1,71
K^{Cd}_{dNi}	1,942	17,12	2,78
K^{Zn}_{dCu}	0,803	2,42	0,638
K^{Zn}_{dNi}	1,489	9,90	1,629
K^{Cu}_{dNi}	1,855	4,09	2,551

Din datele tabelului 5 reiese că în soluţia metanolică există posibilitatea separării Cd^{2+} de Ni^{2+}; Cd^{2+} de Cu^{2+}; Zn^{2+} de Ni^{2+} şi Cu^{2+} de Ni^{2+} prin schimb ionic pe site moleculare NaX, ceea ce se poate folosi, în principal, în scopuri analitice.

Concluzii

S-a cercetat cinetica schimbului ionic pentru Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} şi Cd^{2+} pe sită moleculară NaX, la temperaturi de 20°C şi 40°C, în soluţii apoase, metanolice şi apă-metanol. S-au calculat coeficienţii de difuziune şi energiile de activare. Pe baza rezultatelor obţinute privind coeficienţii de distribuţie şi separare se apreciază posibilitatea separării acestor elemente.

Bibliografie

1. BARRER, M. R., RUS, C. V. L. şi SHAMSUZZANA, M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1966, p. 629.
2. SHERRY, S. H., J. Phys. Chem., **70**, 1966, p. 1 158.
3. CRUCEANU, M., DIMA, M. şi GOTHARD, FR., Anal. St. Univ. Iaşi, 12, 1966, p. 202.
4. SHERRY, S. H. şi WALTON, F. H., J. Phys. Chem., 71, 1967, p. 1 457.
5. THENG, B. K. G., VANSANT, E. şi UYTTERHOEVEN, J. B., Trans. Faraday Soc., **64**, 1968, p. 3 370.
6. SHERRY, S. H., „Ion Exchange" 2, Chap. III, J. A. Marinsky, Ed. Marcel Dekker, New York, 1969.
7. OLSON, H. D., J. Phys. Chem., **74**, 1970, p. 2 758.
8. RUSS, R. şi HILOHI, D., Rev. Chim., (Bucureşti), **21**, 1970, p. 145.
9. BROWN, M. L. şi SHERRY, S. H., J. Phys. Chem., **75**, 1971, p. 3 855.
10. *** Rev. Chim., **22**, 1971, p. 31.
11. CRUCEANU, M. şi POPOVICI, E., Anal. St. Univ. Iaşi, **19**, 1973, p. 203.
12. GRIVKOVA, I. A. şi ZAITSEV, A. B., Zh. fiziceskoi Khim., **47**, 1973, p. 538.
13. BILBA, N., Teză de doctorat, Inst. Politehnic — Iaşi, 1974.
14. TSITSISHVILI, G. V., KRUPEUNIKOVA, YU. A. şi DOLABERIDZE, M. N., Zh. fiziceskoi Khim., **48**, 1974, p. 403.
15. NITTA, M., OGOWA, K. şi AOMURA, K., J. Phys. Chem., 84, 1980, p. 1 061.
16. HERDEN, H., HOPPACH, D., EINICKE, D. W. şi SCHOLLNER, R., Z. Chem., **20**, 1980, p. 273.
17. BARRER, M. R., DAVIES, A. J., şi RUS, C. V. L., J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1968, p. 3 333.
18. DYER, A. şi GETTINE, R. B., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1970, p. 319.
19. BERRET, B. R., MARINSKY, J. A., J. Phys. Chem., 75, 1971, p. 88.
20. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., MIHĂILĂ, G. şi IORGA, N., Rev. Chim., (Bucureşti), **28**, 1977, p. 928.
21. BOLD, A., POPA, A., CRUCEANU, M., POPOVICI, E. şi GĂBURICI, M. Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 6, 1985, p. 554.
22. KUNIN, R. şi MEYERS, J. R., „Ion excahnge resins" New York, 1952.
23. BARRER, M. R., „Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Acad. Press., London, 1978.
24. BROWN, M. L., SHERRY, S. H. şi KRAMBECK, J. F., J. Phys. Chem., 75, 1971, p. 3 846.
25. REICHENBERG, D., J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 589.

Intrat în redacţie: 12.I.1988.

recenzii

E. A. GUGGENHEIM: Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists. **Termodinamica. O prezentare la nivel superior pentru chimişti şi fizicieni.** North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1988, 390 pag.

Apărută pentru prima dată în 1949, cartea cunoaşte, datorită calităţilor sale deosebite, o largă răspîndire şi este solicitată din ce în ce mai mult. Materialul prezentat la un nivel didactic şi ştiinţific deosebit de exigent, a fost asimilat de generaţii întregi de fizicieni şi chimişti. Scrisă foarte clar, această carte cuprinzătoare constituie o prezentare avansată a termodinamicii, pentru chimiştii şi fizicienii care lucrează cu sisteme termodinamice de orice tip. Cititorul este introdus treptat în problemele de bază, ca apoi să se arate aplicarea lor.

Primele cărţi de termodinamică apărute după 1929 au putut ţine cont de următoarele teme majore: definiţia modernă a căldurii dată de Born după 1921; teoria cuantică a entropiei gazelor şi verificarea sa experimentală; formulele lui Debye pentru coeficienţii de activitate a electroliţilor; utilizarea potenţialelor electrochimice pentru ioni şi aplicarea termodinamicii la substanţele dielectrice şi paramagnetice. În acest sens, prima carte de termodinamică conţinînd toate aceste probleme a fost cea scrisă în 1929 de Schottky. Au urmat apoi cele scrise de Zemansky şi MacDougall. Prima carte avînd o viziune modernă asupra termodinamicii este cea scrisă de Guggenheim. Structurată în 14 capitole, se adresează în egală măsură chimiştilor şi fizicienilor, şi în special celor ce vor să se specializeze în chimia fizică sau fizica chimică.

Primul capitol, conţinînd principiile fundamentale, se referă, între altele, la procese adiabatice, procese naturale şi reversibile, sisteme închise şi deschise, entropie, echilibru termic, entropie şi căldură, proprietăţi intensive şi extensive, echilibru chimic, afinitate, dilatare termică şi compresibilitate izotermă, dependenţa funcţiilor termodinamice de presiune şi bazele legilor termodinamicii. Al doilea capitol se referă la principiile termodinamicii statistice (Fermi-Dirac, Bose-Einstein, Boltzmann), cu aplicaţii la al treilea principiu. Capitolul al treilea prezintă sisteme formate din componenţi individuali, dependenţa entropiei de temperatură, presiune şi măsurarea temperaturii termodinamice, activitatea absolută şi funcţiile termodinamice ale unui gaz, fugacitatea, coeficientul Joule-Thomson, temperatura Boyle, aproximaţia Debye, relaţia Clapeyron, ecuaţiile de stare, fenomene de absorbţie, imposibilitatea atingerii temperaturii de zero kelvini. Al patrulea capitol se referă la amestecuri, compoziţia lor, proprietăţi parţiale, fugacităţi şi activităţi relative, funcţiile termodinamice ale amestecurilor ideale, amestecuri reale, amestecuri critice, echilibre lichid-vapori exemplificate prin amestecul de etanol — apă, dependenţa de temperatură a tensiunii interfaciale, amestecuri solide ideale şi funcţii de exces. Soluţiile şi, în special, soluţiile diluate constituie subiectul capitolului al cincilea, referitor la relaţia Gibbs-Duhem, funcţiile termodinamice ale soluţiilor ideale diluate, soluţii reale, dependenţa de temperatură a fugacităţii solventului şi solvitului, tensiunea osmotică, superficială, punctele de fierbere şi solidificare. Capitolul al şaselea, destul de scurt pentru subiectul respectiv, se referă la termodinamica sistemelor reactive, în care se ia în consideraţie căldura de reacţie, legea lui Hess, relaţiile lui Kirchoff şi se descriu stările standard, echilibrul între gaze şi solide, tranziţiile sulfului, echilibre heterogene, tranziţiile de gradul doi, componenţi şi grade de libertate. Capitolele al şaptelea şi al optulea descriu soluţiile de electroliţi şi sistemele electrochimice, cu referire la caracteristicile electroliţilor tari, activităţi ionice absolute, coeficienţii de activitate ionici, distribuţia unui electrolit între doi solvenţi, relaţia Gibbs-Duhem aplicată electroliţilor, limitarea legii lui Debye şi Hückel, potenţialele electrochimice, potenţialele Volta, celule galvanice şi forţa electromotoare standard, celule cu şi fără transfer. Studiul funcţiilor termodinamice, echilibrul chimic, amestecurile şi reacţiile chimice în cîmpul gravitaţional constituie conţinutul capitolului al nouălea, în timp ce, în capitolul al zecelea, sînt descrise sistemele electrostatice, iar în capitolul al unsprezecelea, sistemele magnetice. Ultimele trei capitole, privind radiaţia, relaţiile reciproce Onsager şi sistemele în mişcare, se referă la legea Stefan-Boltzmann, efectele electrocinetice, efectul Seebeck, Peltier, Thomson, a doua relaţie Kelvin, relaţia dintre mecanică şi hidrodinamică.

Cartea conţine un index de autori şi altul de subiecte şi este recomandată unui larg cerc de specialişti care lucrează în diverse domenii din chimie sau fizică.

D. I. MARCHIDAN

EUGENIU NICULESCU-MIZIL

Procedee de automatizare înaltă în industria chimică și petrochimică

C.Z. 681.5

Lucrarea definește, din punctul de vedere al structurii de organizare și conducere, industria chimică și petrochimică, ca sistem cibernetic ierarhizat pe trei niveluri. Corespunzător, informatica în ramură, care cuprinde totalitatea echipamentelor, modelelor, programelor și procedurile de prelucrare automată a datelor, informațiilor tehnice, tehnologice, științifice, economice, sociale, decizionale, finalizate informatic, este și ea structurată pe trei niveluri. Se prezintă probleme de conducere a unor procese tehnologice pe calea robotizării. Se insistă, cu exemple, asupra eficienței, sub multiple aspecte, a cibernetizării, informatizării și robotizării unor procese și instalații și se prezintă direcțiile de dezvoltare în perspectivă a ciberneticii, informaticii și roboticii în ramură.

The paper defines, from the structural organization and management viewpoint, the chemical and petrochemical industry as a cybernetic system with three hierarchical levels. Correspondingly, the information theory in this field, consisting of all the equipment, models, programmes and data automatic processing, technical, scientific, economic and social information also has a three level structure. The direction of some technological processes by means of robotics is presented. Examples regarding the efficiency of the cybernetic tratment and of the automation of certain plants and processes are given and the development prospects and trends of cybernetics, information theory and robotics are discussed.

В работе даётся определение химической и нефтехимической промышленности, с точки зрения структуры организации и управления, как кибернетической системы иерархизированной по трём уровням. Соответственно, информатика отрасли, которая включает целиком оборудование, модели, программы и методы автоматической обработки данных, технической информации, а также технологической, научной, экономической, социальной, децизионной информации, оформленной информатически, также построена на трёх уровнях. Представлены проблемы управления некоторыми технологическими процессами путём роботизации. Подчёркивается, с приведением примеров, многосторонняя эффективность кибернетизации, информатизации и роботизации некоторых процессов и установок и представляются перспективные направления развития кибернетики, информатики и робототики в этой отрасли.

În mesajul adresat de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, la 26 august 1975, celui de-al III-lea Congres internațional de cibernetică și sisteme care s-a ținut la București, se arăta că: „(. . .) Cibernetica joacă în zilele noastre un rol tot mai important în conducerea științifică a proceselor de producție, a vieții economice, în ușurarea muncii omului și sporirea productivității sociale a acesteia, în progresul general al societății umane (. . .)" [1].

I. În conducerea științifică a ramurii chimice și petrochimice și în creșterea eficienței producției ei, aplicațiile cibernetice de analiză și conducere a ramurii și de contracarare a perturbațiilor, de perfecționare a automatizării proceselor și instalațiilor pe bază de calculatoare și microprocesoare, de introducere a robotizării în zonele cu nocivitate ridicată și condiții grele pentru accesul omului, joacă un rol de prim ordin.

Ca întreaga industrie în ansamblul ei, industria chimică și petrochimică face parte din categoria sistemelor efectorii, fiind, în același timp, o componentă a sistemului producției materiale și a serviciilor. Ea se prezintă ca un sistem ierarhizat pe trei niveluri, nivelul I, ramura, nivelul II, subramurile (centralele) și nivelul III, combinatele, cu conexiuni și conexiuni inverse, care pe *orizontală* reprezintă relațiile de schimburi reciproce de resurse și de conlucrare economico-productivă între subsistemele de la același nivel. Pe *verticală*, de la nivelurile superioare se transmit celor inferioare sarcini, directive, resurse, comenzi de reglare, iar de la nivelurile inferioare, la cele superioare, date privind parametrii de stare, informații asupra rezultatelor și eficienței, noi cerințe și resurse etc. Această structurare și conexialitate permite întregului sistem să cunoască „o puternică dezvoltare (. . .) care va asigura valorificarea superioară a resurselor de materii prime interne" [2], așa cum prevede programul partidului, fiecare *element* al sistemului în ansamblu și al subsistemelor componente având o anumită *destinație funcțională*, privită ca o posibilitate a comportării sale în interdependență cu celelalte elemente, dînd astfel un caracter de *raționalitate* structurii topologice a sistemului, imprimînd un anumit *grad de organizare* acestuia. Determinarea celor mai potrivite rapoarte între structura și funcțiile sistemului

Prof. dr. EUGENIU NICULESCU-MIZIL, Centrul de Calcul al Industriei Chimice și Petrochimice — București.

are o importanţă deosebită în organizarea şi conducerea acestuia [7]. Pe această linie se înscriu şi măsurile luate în ramură în legătură cu unificarea unor întreprinderi mai mici în vederea îndeplinirii sarcinii date de tovarăşul Nicolae Ceauşescu în şedinţa Comitetului Politic Executiv din 6 mai 1988, după care „trebuie să îmbunătăţim activitatea întreprinderilor, dar şi organizarea şi specializarea lor" [3].

Relaţiile „sistemului cibernetic industria chimică şi petrochimică" cu mediul său sînt puternic influenţate de ordonarea determinată a elementelor sale şi a conexiunilor dintre acestea şi îmbracă, de la caz la caz, un caracter riguros, cauzal, *determinist* sau *probabilist*, sarcina subsistemelor de conducere la toate nivelurile fiind să fundamenteze pe ştiinţă procesele decizionale, astfel încît să transforme pozitiv toate probabilităţile pentru ca ramura să-şi îndeplinească cu înaltă eficienţă obligaţia prevăzută în programul P.C.R. de realizare a „unei game largi de produse chimice care să satisfacă deplin necesităţile tuturor ramurilor industriei, ale întregii economii naţionale (. . .). Chimia va produce pe cale sintetică noi înlocuitori ai diferitelor materiale cu caracteristici superioare" [2].

Interconexiunile cu mediul exterior sistemului constituie *intrările* şi *ieşirile* acestuia, legăturile sale cu sistemele de comandă şi sinteză, cu celelalte sisteme efectorii şi cu sistemele final-cumulative din cadrul complexului cibernetic al economiei naţionale. În cadrul acestor legături de intrare şi ieşire ale sistemului se desfăşoară *funcţionalitatea* şi *finalitatea* sa, receptarea sarcinilor şi a comenzilor social-economice, a resurselor umane, materiale etc. din mediul său, pe care — prelucrîndu-le în procese productive în interiorul său — le transformă, oferind rezultate economice, produsele trebuitoare societăţii, cooperări internaţionale etc. În context, în conformitate cu directivele Congresului al XIII-lea al partidului, „Industria chimică prevăzută a se dezvolta într-un ritm mediu de 8,5—9,0 la sută va fi orientată cu precădere spre prelucrarea superioară a materiilor prime (. . .). Se vor adînci procesele de prelucrare superioară a ţiţeiului, urmărindu-se creşterea ponderii produselor albe la 67—70 la sută. Vor fi amplificate cercetările pentru creşterea gradului de chimizare a gazului metan, a gazelor de sondă şi gudroanelor de cocserie, precum şi în scopul obţinerii de hidrocarburi chimizabile, metanol şi alte surse nepetroliere" [4].

Conducerea sistemului, precum şi introducerea de mărimi de *comandă* necesare eliminării *perturbaţiilor* ce provin din mediu sau se produc în sistem se realizează prin subsistemele sale conducătoare, care trebuie să asigure funcţionarea cît mai aproape de parametrii menţionaţi, îndeplinindu-se astfel sarcina formulată de tovarăşul Nicolae Ceauşescu la şedinţa Comitetului Politic Executiv din 29 aprilie 1988, şi anume că „este necesar să fie bine înţelese hotărîrile Congresului al XIII-lea privind trecerea de la dezvoltarea extensivă la dezvoltarea intensivă, la realizarea unei noi calităţi în toate domeniile vieţii economico-sociale" [5] şi a dezideratului din expunerea la şedinţa comună a Consiliului Naţional al Oamenilor Muncii şi a Consiliului Naţional al Agriculturii din iunie 1988 că: „este necesar să se treacă cu toată hotărîrea la aplicarea (. . .) măsurilor de modernizare şi perfecţionare a tehnologiilor, a proceselor de producţie, care să determine o îmbunătăţire radicală a activităţii în toate sectoarele, o reducere a consumurilor materiale, o creştere puternică a eficienţei întregii activităţi economice" [6].

Acţiunile de *comandă* şi *reglare* dinăuntrul sistemului de ramură, fără de care procesele sale nu s-ar putea desfăşura, sînt alte elemente ce conferă acestuia caracterul cibernetic. Complexitatea fenomenelor ce apar pe parcursul desfăşurării proceselor variate din această industrie fac necesare utilizarea unor metode moderne de conducere, din ce în ce mai eficace, fundamentarea riguros ştiinţifică a deciziilor, interpretarea corectă a multitudinii de factori şi de situaţii imprevizibile ce apar, precum şi existenţa unor sisteme şi aparaturi moderne şi eficiente de măsurare, control şi reglare automată a mărimilor unor parametri tehnici, tehnologici şi economici, inclusiv a unor sisteme de conducere, de modelare şi de simulare asistate de calculatoare electronice.

II. Istoria conducerii cu calculatoare şi a prelucrării automate a datelor în industria chimică a început odată cu măsurile luate de partid, în urma sarcinilor stabilite de Conferinţa Naţională din 1967 şi de Congresul al X-lea privind „promovarea largă a progresului tehnic în economia naţională, extinderea proceselor tehnologice avansate, introducerea tehnicii electronice de calcul în producţie şi gestiune (. . .)", de programul privind perfecţionarea sistemului informaţional economico-social, introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor şi dotarea economiei naţionale cu tehnică de calcul în perioada 1971—1980" adoptat în şedinţa Comitetului Politic Executiv din 5 X 1971, de hotărîrea C.C. al P.C.R. din aprilie 1972 adoptată în acelaşi sens etc.

Informatica în industria chimică, purtînd cu necesitate amprentele specifice — tehnice, tehnologice, economico-organizatorice, sociale — ale ramurii, s-a dezvoltat ca un sistem ierarhizat pe trei niveluri, ca şi ramura însăşi. Funcţionează 108 unităţi de informatică, din care 14 centre de calcul, în care lucrează cîteva mii de informaticieni, din care personal de specialitate 40% şi operatori 60%.

Valoarea totală a tehnicii de calcul din dotare se ridică la peste un miliard şi jumătate de lei. Numărul aplicaţiilor informatice complexe exploatate curent în ramură, fiecare în mai multe întreprinderi, este de 257.

A. Utilizarea calculatoarelor pentru conducerea generală sau gestiunea ramurii şi a unităţilor a început la finele deceniului al 7-lea, vizînd, în principal, reducerea timpilor de răspuns şi creşterea productivităţii în prelucrarea datelor necesare adoptării deciziilor, eliberarea personalului de specialitate de munci rutiniere şi trecerea lui la munci de concepţie şi creativitate, optimizarea cu calculator a deciziilor tehnice, tehnologice şi economice şi, deci, a consecinţelor lor productive, sociale şi ecologice.

Sînt în curs de exploatare, cu frecvenţă de execuţie zilnică, decadală, lunară, trimestrială etc., 27 de aplicaţii în domeniul planificării tehnico-economice, 21 pentru pregătirea tehnică a fabricaţiei, 37 pentru programarea, lansarea şi urmărirea producţiei, 30 pentru aprovizionarea tehnico-materială şi desfacerea producţiei, 21 care privesc forţa de muncă şi retribuirea, 37 în domeniul financiar-contabil şi 14 privind activităţi specifice ramurii, teritoriului sau economiei naţionale. Conducerea ramurii beneficiază de aplicaţii privind urmărirea zilnică a producţiei, a consumurilor de energie, optimizarea transporturilor de produse chimice, evidenţa stocurilor de materii prime, materiale şi produse finite, urmărirea exportului viamare etc. Pentru această zonă a informaticii sînt utilizate 71 de calculatoare, 62 mini- şi 159 microcalculatoare. În 10 ani, coeficientul ε calcuat ca raport între veniturile obţinute pe seama informaticii de gestiune şi cheltuielile ocazionate de aceasta a fost în industria chimică de 1,96, faţă de 1,72 pe economia naţională.

Îndeplinirea obiectivelor majore în dezvoltarea actuală a economiei naţionale impune asigurarea unor noi dimensiuni şi atribute sistemelor informatice pentru conducere: comunicare directă utilizator—calculator, optimizarea deciziilor, acumularea experienţei şi consilierea omului de către calculator, deducerea şi demonstrarea unor noi adevăruri din faptele şi evenimentele zilnice, reformularea automată a problemelor decizionale, corectarea şi completarea acestora pentru conducere cu maximum de eficienţă, flexibilitate în structură, funcţionare, dezvoltare şi adaptare la mediu, utilizarea limbajului natural în dialogul cu calculatorul etc.

Transplantul mecanismelor inteligenţei umane la software-ul calculatoarelor devine o necesitate obiectivă şi promite, încă de acum, rezultate spectaculoase. Renunţînd radical la conceptele clasice de programare, sistemele cu inteligenţă artificială prelucrează *simboluri*, folosesc raţionamentele logice pentru prelucrarea şi completarea cunoaşterii structurale, abstractizează şi generalizează, acumulează experienţă îmbunătăţindu-şi performanţele, realizează un echilibru al raportului dinamic cunoaştere/prelucrare.

Sistemele expert — rezultat al ingineriei cunoştinţelor — constituie un exemplu elocvent, cu precădere în fundamentarea proceselor decizionale, îmbinînd în mod complex atributele menţionate. În această direcţie s-au obţinut rezultate pozitive prin realizarea la Centrul de calcul al ramurii, ca rezultat al mai multor ani de cercetare, proiectare, testare şi implementare, a unui sistem software de tip expert pentru optimizarea valorificării materiilor prime de bază în industria chimică şi petrochimică (ţiţeiuri, gaz metan, rocă fosfatică etc.), cuprinzînd modulele de: prezentare a problemei de planificare în limbaj natural, analiză sintactico-semantică, generare automată a formatului intern abstractizat (model matematic), alegere a metodei de rezolvare şi rezolvarea

modelului matematic, decodificare a soluției în limbaj natural, semnalare a conflictelor dintre resurse și cerințe și analiza cauzelor/relațiilor dintre acestea, acumulare a cunoașterii structurale în baza de cunoștințe, prelucrare a cunoașterii și generare a problemelor decizionale alternativă, justificare a raționamentelor și autodocumentarea sistemului, generare a graficelor pentru tehnologiile (variantele de plan) calculate.

Experimentarea sistemului la combinatele petrochimice de la Pitești, Teleajen și Brazi permite evaluarea eficienței economice scontate prin creșterea gradului de valorificare a țițeiului cu circa 5 lei/t, reducerea costurilor de prelucrare cu circa 6 mil. lei/an, a stocurilor de semifabricate cu circa 5 mil. lei/an, îmbunătățirea calității produselor petroliere finite cu circa 10 mil. lei/an, pe fiecare combinat.

B. În cei peste 40 de ani de dezvoltare neîntreruptă, industria chimică românească a cunoscut pe linia cibernetizării tehnologice trei faze mari de automatizare:

1) automatizarea cu aparatură de înregistrare și analizoare locale; de reglare automată locală; de conducere automată a instalațiilor de la distanță (panou central);

2) conducerea cu calculator în regim ,,of line'' și ,,on line'';

3) conducerea cu sisteme de microprocesoare, cu inteligență artificială și cu roboți [8].

Se va insista asupra perfecționării conducerii automate a unor instalații tehnologice prin introducerea calculatoarelor. Această perfecționare are o *motivație tehnică*, care se referă la creșterea performanțelor și a fiabilității sistemelor automate de conducere și, implicit, a sistemelor tehnologice conduse, o *motivație științifică* care se referă la cercetarea în vederea perfecționării sub toate aspectele a sistemelor de conducere automată și o *motivație economică* care urmărește creșterea performanțelor în exploatare (reducerea consumurilor, creșterea producției, a productivității, a calității, a beneficiului), primele două motivații urmînd să o determine pe a treia.

A doua parte a anilor '70 a constituit pentru ramură perioada de început a introducerii calculatoarelor electronice în conducerea unor procese tehnologice, primele cinci aplicații realizîndu-se cu echipamente din import (la piroliză, policondensarea esterilor, sinteza polietilenei, uscarea hîrtiei, electroliza aluminiului) și dovedind o bună eficiență. Paralel, pentru conducerea cîtorva procese din petrochimie și anorganică au fost introduse și cîteva din prima serie de calculatoare de proces fabricate în țară, Felix 32/64 Ko. Experimentul nu a fost tot atît de reușit, din cauza lipsei de fiabilitate a echipamentelor și a cuploarelor de proces. Hardware-ul avea o disponibilitate de 65%—70% din timpul total, față de un necesar de 99%. La începutul anilor '80, au apărut minicalculatoare românești din seria Independent și Coral și microcalculatoare Ecarom, Spot etc., cu grade de fiabilitate mai ridicate și robustețe mai bună, conducerea unor procese tehnologice beneficiind de serviciile lor.

În prezent se află în funcțiune 32 de aplicații de conducere cu calculator a proceselor tehnologice, 15 în curs de implementare și 11 în fază de proiectare, toate vizînd tehnologii cum sînt acelea din industria îngrășămintelor (amoniac, metanol), medicamentelor (biosinteză și semisinteză), celulozei și hîrtiei (fierbere celuloză, uscare hîrtie, dispecer), anorganică (polimerizare PVC, electroliza clorurii de sodiu, sodă, apă grea), rafinării și petrochimie (disperceri producție, dispeceri utilități, dispeceri energetici, cracare catalitică, rafinării, butan—butene, piroliză, polietilenă, ACN), industria de fire și fibre (lactamă, policondensare esteri, fibre poliesterice, fibre de înaltă tenacitate), a metalelor neferoase și rare (aliaje de cupru, plumb și aluminiu, alumină, electroliza aluminiului, acid sulfuric, dispecer de uzină) etc., multe dintre sistemele de comandă încorporînd microprocesoare, majoritatea acestor aplicații avînd performanțe tehnice și economice ridicate. Pentru multe din ele cheltuielile de introducere se recuperează în termen de 1/2—3 ani din beneficiile suplimentare pe care le determină. Sînt utilizate 17 calculatoare, 33 mini- și 80 microcalculatoare.

Experiența de circa 15 ani în acest domeniu a dovedit, însă, că cea mai eficientă atît pentru industria chimică, cît și petrochimică, este introducerea unor sisteme distribuite de conducere cu calculator. De exemplu, la instalația de electroliză a clorurii de sodiu de la Rm. Vîlcea s-au introdus:

— sistem *analogic* pentru reglarea tensiunii și protecția la scurtcircuit anodic (la secția electroliză 3, în 1986), care a contribuit la reducerea tensiunii pe celulă cu circa 0,1 V (față de tensiunea medie de 4,6 realizată anterior), ceea ce echivalează (la un curent mediu de 340 kW) cu o economie de 10 000 kWh/an;

— sistem *numeric* SPOT 83 elaborat pentru echilibrarea curenților anodici pe cadrele celulei, reglarea tensiunilor, protecția anozilor, prelucrarea și afișarea tuturor parametrilor din proces, implementat experimental tot la secția de electroliză 3 (în aprilie 1987) pe 4 celule, din cele 44 existente, a demonstrat posibilitatea reducerii tensiunii cu încă 0,25 V/celulă, prin extindere la toate celulele, economisind circa 25 000 kWh/an, ~ 10 mil. lei/an, sistemul SPOT, care costă 5 500 000 lei, amortizîndu-se în puțin mai mult de 6 luni.

Urmează, deci ca eforturile să fie îndreptate spre renunțarea la conducerea proceselor tehnologice ,,în bloc'', cu sisteme de calcul masive și costisitoare, și introducerea, pe module ale liniilor tehnologice, de minisisteme cu microprocesoare, suple, mai ieftine și mai ușor de instalat și de întreținut, care au fiabilitate și eficiență ridicate, în cadrul unui concept mai nou, acela de informatică industrială distribuită.

C. Informatica pentru ingineria chimică a început să se dezvolte în industria chimică în ultimii ani ai deceniului '60, devenind, acum cînd, mai nou, este numită cercetare-proiectare asistată de calculator, tradițională în ramură. Această ,,specialitate'' informatică are capacitatea de a mări eficiența, în special prin reducerea timpului de elaborare a noilor tehnologii și proiecte, creșterea preciziei în elaborarea acestora și reducerea eforturilor economice, atît în etapa de concepție, în cea de execuție, cît și, mai ales, în cea de exploatare. Ea s-a dezvoltat pe următoarele direcții [9]:

1. Sistem (de calcul, modele matematice și programe) pentru simularea proceselor și instalațiilor tehnologice (SIPT), care are o gamă largă de aplicabilitate, de la strategia programării dinamice la optimizarea schemelor tehnologice. El este util în proiectarea noilor tehnologii și instalații, în analiza și îmbunătățirea funcționării instalațiilor existente, în pregătirea punerilor în funcțiune, în pregătirea cadrelor și a introducerii sistemelor cu calculator pentru conducerea proceselor. Sistemul răspunde la cerințe cum sînt:

— generalitatea concepției de simulare prin modelare, care să permită aplicații pentru o gamă variată de instalații, și modularitatea, pentru ușurință în extindere și modificare;

— generarea proprie a datelor necesare calculelor fiecărui utilaj, efectuate cu ajutorul unor module specifice tipului de operații ce au loc;

— asigurarea diversității modulelor de calcul pe tipuri de procese unitare, domenii de aplicație și a rigurozității;

— flexibilitate în funcționare și simplitate în utilizare, atît în scopuri de analiză a schemelor existente, cît și de proiectare.

SIPT acoperă un domeniu larg de teme practice din cercetare, proiectare și producție, cum sînt:

a) creșterea eficienței instalațiilor existente și modernizarea acestora, cu analiza rezultatelor modificărilor, fără perturbarea producției, cu efecte, ca: mărirea randamentelor și intensificarea unor procese de transformare chimică sau fizică prin înlocuirea de utilaje sau catalizatori, sau modificarea regimului de lucru; analiza și eliminarea surselor de pierderi, creșterea recuperării energiei termice și a recirculării fluxurilor de materiale și de energie; analiza consumurilor și a posibilității de reducere a lor; optimizarea regimului de funcționare; detectarea strangulărilor pe faze tehnologice; posibilitatea analizei comparative rapide a mai multor variante de soluționare, cu alegerea celei mai eficiente;

b) studiul fezabilității tehnologiilor noi, întocmirea bilanțurilor de materiale în faza de cercetare;

c) studiul perfecționării conducerii automate prin:

— analize de sensibilitate la variația principalilor factori de care depinde procesul;

— analiza variantelor schemei de reglare automată;

— obținerea de date pentru introducerea microprocesoarelor sau elaborarea programelor cu calculatorul de proces;

d) facilitatea punerii în funcțiune și a scurtării termenelor prin pregătirea din timp a personalului, simularea funcționării și pornirii instalației;

e) efectuarea balanțelor necesare planului de producție și obținerea datelor necesare optimizării acestuia;

f) obținerea datelor necesare optimizării regimului de funcționare a instalațiilor existente sau proiectate;

g) proiectarea instalațiilor noi folosind repetat sistemul de programe de simulare în cadrul fiecărei scheme și luînd

în considerare mai multe soluții constructive pentru utilajele acestuia;

h) studiul efectului etapizării investiției asupra indicatorilor economici pe instalații, prin compararea variantelor în care capacitatea finală este realizată din prima etapă, dar se lucrează cu o producție inferioară, cu cele în care se prevăd mai multe linii de fabricație și cu cele în care se adoptă soluții intermediare între aceste două extreme, pentru diferitele faze ale procesului tehnologic;

i) studiul unor faze ale procesului pentru care laboratorul și pilotul nu oferă date concrete pentru transpunerea lui la scară industrială;

j) eliminarea unor faze de cercetare și reducere a volumului lucrărilor experimentale, cu scurtarea termenelor pentru transpunerea la scară industrială.

Se mai obține o serie de efecte, cum sînt:

— creșterea calității soluțiilor adoptate la modernizarea instalațiilor existente și proiectarea de soluții noi;

— evitarea supradimensionărilor, realizarea de economii de investiții și reducerea cheltuielilor de operare și evitarea subdimensionărilor, care duc la nerealizarea capacităților planificate;

— optimizarea consumurilor de materii prime și energie; economisirea lor;

— scurtarea termenelor de realizare la scară industrială a noilor tehnologii (în medie cu 20%);

— scurtarea duratei de punere în funcțiune și implementarea (cu minimum 10%) a sistemelor de conducere înalt-automatizate;

— reducerea duratei de execuție a calculelor tehnologice în fazele de concepție a soluțiilor (cu 20—30%).

2. Sisteme de programe pentru calculator, care vizează, scontînd pe aceleași elemente de eficiență menționate, calcule inginerești complexe privind:

— operații de transfer de masă (programe de calcule complexe pentru coloane de rectificare, extracție și absorbție);

— separări la echilibru (programe vizînd temperaturi și presiuni de fierbere și de rouă și echilibre dinamice);

— procese de transfer de căldură (programe de calcul pentru proiectarea optimă a condensatoarelor, fierbătoarelor și schimbătoarelor de căldură);

— bilanțuri de materiale, de căldură și optimizări (bazate pe programare liniară și pe programare mixtă);

— proprietăți fizico-chimice și termodinamice (programe de calcul al capacităților calorice molare, entalpiei, viscozității, presiunii, difuziunii, conductivității termice, tensiunii superficiale, constantelor de echilibru etc.);

— cinetica și termodinamica de reacție;

— prelucrarea datelor experimentale (programe de calcule statistice și determinarea unor constante etc.).

3. Sistemul de calcul automat pentru proiectare (DOCEC), prin care se elaborează devizele pe categorii de lucrări, reduce considerabil timpul acestei elaborări, mărește precizia calculelor, avînd efecte pozitive în faza de investiție, prin folosirea mai bună a forței de muncă, materialelor, utilajelor etc.

4. Sistemul de programe pentru automatizarea lucrărilor de proiectare-montaj (DOMONA) execută automat calculele și desenele pentru:

— scheme izometrice de montaj al conductelor;

— scheme de montaj al utilajelor tehnologice;

— alte scheme și desene tehnice.

La proiectant, eficiența sistemului s-a materializat în scurtarea timpului de desen de la 8—9 ore, prin trasare manuală, la 25—30 min, scurtarea timpului general de proiectare cu pînă la 10%, reducerea costului unui desen cu pînă la 50%, eliminarea totală a erorilor, utilizarea elementelor tipizate.

La titularul de investiție se obțin o reducere a consumurilor în faza punerii în operă și în exploatare industrială și o scurtare a timpului de punere în funcțiune cu circa 5%, prin adoptarea unor soluții de nivel calitativ mai ridicat în faza de proiectare.

5. Sistemele de programe pentru protecția mediului se referă, în principal, la aplicații apropiate de inteligența artificială pentru determinarea, prin simulare, a dispersiei noxelor în platforme industriale și împrejurimi, în vederea elaborării de măsuri tehnice și tehnologice pentru limitarea acestei dispersii. Evoluția programelor respective cunoaște trei etape. Prima a constat în trasarea automată cu calculatorul, pe baza unui model matematic, a unor diagrame avînd curbe de contur de împrăștiere a cîte unei noxe într-o platformă. A doua etapă, mai complexă, se referă la simularea, în regim staționar, a dispersiei noxelor într-o platformă chimică și utilizarea, pentru aceasta, a calculatorului și a desenării cu robot a hărților avînd curbe izonoxe care descriu dispersia poluanților în funcție de condițiile normale tehnice și tehnologice în care lucrează instalațiile și de condițiile meteo din zonă. A treia etapă, și cea mai complexă, reprezintă trecerea de la simularea în regim staționar la cea în regim nestaționar. Ea descrie poluarea atmosferică prin modelarea și simularea emisiei de noxe în regim staționar și, în special, în regim nestaționar, din surse instantanee, pe o platformă industrială chimică sau petrochimică, în caz de avarie, utilizînd aceleași echipamente tehnice ca și în etapa anterioară. Pentru simulare avem la dispoziție modelul matematic, programul cu subprogramele componente, calculatorul și robotul de desen automat (plotter CALCOMP), setul de date (sursele de noxe — cantități, debite emise, condițiile meteo din zonă, coeficienții de dispersie atmosferică, proprietățile fizico-chimice ale noxelor etc.). Simulările pentru cazurile de avarie indică măsurile necesare de protecție pentru cazurile reale. Aplicațiile de acest fel au valoare praxiologică deosebită pentru protecția ecologică în zonele industriale de ramură [10].

6. În afara aplicațiilor menționate pentru C.P.A.C., executate preponderent în cadrul centrului de calcul de ramură, la Institutul Central de Chimie și unitățile subordonate, la I.I.T.P.I.C. și I.C.I.T.P.R. s-au dezvoltat puternic aplicații informatice privind cercetarea funcționării reactoarelor diverse, individual și în serie, cercetarea cu calculator pentru stabilirea combinațiilor chimice de obținere a unor catalizatori cu comportare optimă, optimizarea cu calculator a unor debite, presiuni, temperaturi etc., în cadrul cercetărilor pentru elaborarea unor tehnologii noi, calcule de dimensionare sau verificare la presiunea interioară și exterioară a recipientelor cilindrice verticale și orizontale, calcule de dimensionare și/sau verificare a recipientelor de tip coloană autoportantă, calcule de compensare a orificiilor izolate și/sau învecinate, calcule de verificare sau dimensionare a unor flanșe, reducții, structuri complexe în plăci, calcule statistice pentru determinarea stării de eforturi și deformare a structurilor de rezistență, calcule dinamice pentru determinarea frecvențelor de oscilație și a solicitărilor dinamice, calcule de dimensionare și verificare a secțiunilor din beton armat la solicitări diverse etc.

Dintre toate aplicațiile informatice, cele pentru cercetare—proiectare dau, se pare, cea mai înaltă eficiență. În 6 ani de la introducerea informaticii, la I.C.I.T.P.R., față de 14 360 000 lei cheltuiți pentru aceasta, s-au obținut efecte sub formă de economii și beneficii la proiectant (4 200 000), în investiții (90 000 000) și în producție (150 000 000) totale de 244 200 000 lei. Pentru obținerea de 1000 lei economii s-au cheltuit cu informatica doar 59 lei.

III. Robotizarea, ca o altă latură a cibernetizării, a cărei introducere în industria chimică este de dată mai recentă, este reprezentată în prezent printr-un robot mare de desen automat la centrul de calcul al ramurii, introdus în anul 1977, și mai mulți asemenea roboți mici la centrele de calcul de la C.I.P.A. Rîmnicu-Vîlcea și C.I.P.M.P. București. De asemenea, în industria firelor și fibrelor chimice a fost introdus, în anul 1981, la întreprinderea RIFIL, la ringurile de filare, un robot avînd 5 grade de libertate, cu sarcina înnodării firelor la rupere, pentru ca procesul de filare să decurgă neîntrerupt. În industria îngrășămintelor, la combinatul de la Craiova, funcționează un robot avînd 5 grade de libertate, cu sarcina însăcuirii și stivuirii îngrășămintelor cu azot, în industria metalelor neferoase, la I. M. Neferal, funcționează unul la stivuirea lingourilor de Al, iar la Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea, unul la însăcuirea și depozitarea PVC pulbere.

Posibilitatea și necesitatea implementării manipulatorilor și roboților apar într-o serie de subramuri ale industriei chimice, în special în sectoarele de prelucrare a materialelor plastice, anvelopelor, articolelor tehnice din cauciuc, de condiționări și ambalări de medicamente, cosmetice, lacuri și vopsele, îngrășăminte, negru de fum și produse anorganice, în industria aluminiului și a metalelor neferoase etc.

Începînd cu anul 1984, în industria chimică a debutat introducerea unor astfel de sisteme automatizate, în special, în sectoarele menționate.

Programul de perspectivă pentru introducerea manipulatorilor și roboților în industria chimică își propune ca peste 50% din creșterea productivității muncii în ramura prelucrătoare a acesteia să se realizeze pe această bază.

Domeniile în care robotizarea se va dezvolta în viitorul apropiat sînt:

— În industria petrochimică:

— la însăcuirea și manipularea negrului de fum;

— la însăcuirea și manipularea anhidridei ftalice.

— În industria îngrășămintelor:

— la însăcuirea și manipularea îngrășămintelor de azot, a superfosfaților și a ureei, în scopul exonerării omului din spații cu nocivitate, al creșterii productivității, al reducerii pierderilor.

— În industria aluminiului:

— curățirea zgurii din cuptoarele de la turnătorii, cu roboți, duce la: excluderea unor condiții grele de muncă, reducerea pierderilor de metal în zgură cu circa 80%, îmbunătățirea calității metalului;

— prin schimbarea anozilor la electroliză, cu roboți, s-ar putea obține: eliminarea efortului fizic, exonerarea muncitorilor din aria emanațiilor nocive, mărirea gradului de precizie a așezării anozilor în plan;

— demolarea cu roboți a cuvelor de electroliză, la executarea reparațiilor capitale, exclude efortul fizic, elimină expunerea la emanații nocive a muncitorilor ce execută această operație, crește productivitatea muncii la acest gen de lucrări, în primă estimare cu circa 60%;

— sudarea, cu roboți, a plăcuțelor bimetal la tijele cu tetrapod ar asigura respectarea riguroasă a tehnologiei de sudură, ceea ce ar diminua rezistența electrică a traseului respectiv cu circa 40 mV (circa 40 mil. kWh/an).

— În industria rafinării cuprului și metalelor rare: apare ca posibilă și necesară introducerea roboților industriali la:

— schimbarea anozilor la rafinarea Cu, Ag, Au;

— ambalarea și însăcuirea pulberilor metalice, în special, la Cu (unde nivelul noxelor în suspensie este mult mai mare decît C.M.A.);

— la fabricarea plăcuțelor de carburi metalice (widia și similare), unde noua tehnologie de fabricație a plăcuțelor poate fi aplicată, în anul 1990, numai în condițiile robotizării și ale supravegherii procesului de la distanță, prin televiziune cu circuit închis;

— la șarjarea cuptoarelor de aliaje (bronzuri).

— la turnarea și finisarea lingourilor de metale prețioase.

Motivațiile unor asemenea aplicații constau în exonerarea operatorilor umani din mediul toxic, creșterea productivității muncii, apărarea integrității unor mari valori materiale [11].

IV. În condițiile în care, în lume, tehnici cibernetice cum sînt inteligența artificială, sistemele expert etc., vor fi utilizate în chimie la identificarea moleculelor, la elaborarea tehnicilor de sinteză etc., în ecologie, la identificarea straturilor străbătute în foraj și în prospecțiuni petroliere sau în prognoze vulcanice, în telecomunicații, în informatică, ca „elaborator automat de programe" etc., din documentele privind dezvoltarea economico-socială se desprind și direcțiile de perspectivă ale cibernetizării la noi. În Directivele Congresului al XIII-lea al P.C.R. se arată că „Cercetarea științifică trebuie să contribuie la accelerarea procesului de automatizare, electronizare și robotizare a producției și a altor activități economico-sociale, asigurînd astfel ca progresul tehnic să dețină principala pondere în creșterea productivității muncii" [4]. Se prevede că, în actualul cincinal, 55% din creșterea productivității muncii se va realiza prin introducerea și generalizarea progresului tehnic, inclusiv a automatizării și cibernetizării. Legat de necesitatea realizării neabătute a acestui deziderat, în cuvîntarea de la recenta ședință a Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., din 6 mai 1988, Secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, arăta că „sînt necesare măsuri de creștere mai puternică a productivității muncii, pe baza bunei organizări a activității în întreprinderi, a procesului de producție, a mecanizării, automatizării, robotizării și a altor măsuri", atrăgînd însă atenția că nu trebuie să renunțăm la ceea ce s-a dovedit a fi bun în mijloacele clasice de control în sensul că „să nu exagerăm cu aparatura electronică (. . .). Ea trebuie să ajute omul, trebuie să fie folosită acolo unde este realmente necesar — și sînt multe aceste domenii. (. . .) Toate aceste aparate trebuie să fie un ajutor, dar nu pot înlocui și nu trebuie să înlocuim oamenii cu ele" [3].

Pe baza acestor priorități, principalele direcții ale cibernetizării și informatizării în industria chimică vor fi:

a. În domeniul conducerii generale urmează ca centrul de greutate să fie mutat de la aplicațiile destinate controlului urmăririi îndeplinirii planului la aplicațiile de elaborare a variantelor de plan și de optimizare și corelare a planului pe secțiunile lui. Se vor introduce metode de programare eficiente sub aspect operațional și al economiei de memorie și de timp, cum sînt programarea modulară, programarea structurală etc. Se vor extinde aplicațiile informatice cu *inteligență artificială* și ale *sistemelor expert*, în scopul elaborării unor variante optime de plan și de prelucrare a materiilor prime de bază. Dotarea în perioada următoare permite și dezvoltarea informaticii distribuite în ramură.

b. În domeniul conducerii proceselor tehnologice se va dezvolta informatica distribuită prin introducerea și utilizarea microprocesoarelor și a sistemelor suple de comandă cu mini- și microcalculatoare, mai eficiente din punct de vedere tehnic, tehnologic și economic, extinzîndu-se și aici informatica distribuită.

Pentru calculatoarele de proces se va trece de la aplicații de bilanțări și de conducere în regim supervizor la conducerea proceselor cu calculator prin buclă închisă. Vor fi introduși roboți industriali în conducerea unor procese ca cele menționate.

c. În domeniul informaticii pentru ingineria chimică, se va trece de la elaborarea și utilizarea în scopul optimizării proceselor și instalațiilor chimice a modelelor de simulare în regim static, la elaborarea modelelor de simulare în regim dinamic, mai complexe, mai cuprinzătoare și mai eficiente. Se vor utiliza sisteme expert și cu inteligență artificială în simularea funcționării unor instalații tehnologice, în vederea perfecționării și modernizării lor.

Se va extinde asistența cu calculator și echipamente „inteligente" de desen automat a activității de proiectare tehnologică, precum și de lucru interactiv plotter-display.

d. Se va constitui și dezvolta rețeaua de teletransmitere și teleprelucrare de date, care va constitui „sistemul nervos" al sistemului informatic de ramură. Se va extinde lucrul interactiv calculator — display atît în interiorul centrelor de calcul, cît și între acestea și centrele de decizie pe care le servește. Vor fi constituite noi unități de informatică [12].

Aplicarea liniilor de dezvoltare menționate, ca și a altor măsuri, va face ca, și pe căile susamintite, progresul tehnico-științific să contribuie la modernizarea și eficientizarea tehnologiilor, instalațiilor și a proceselor economico-productive ale ramurii, încadrîndu-se perfect și armonios în liniile directoare ale dezvoltării patriei noastre în anii care vin [13].

Bibliografie

1. NICOLAE CEAUȘESCU, Mesaj adresat celui de-al III-lea Congres internațional de cibernetică și sisteme, București, 1975. În „România pe drumul construirii societății socialiste multilateral dezvoltate", 11, Ed. Politică, București, 1975.
2. * * *, „Programul P.C.R. de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism", București, Ed. Politică, 1974.
3. NICOLAE CEAUȘESCU, Cuvîntare la ședința Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al P.C.R. din 6 mai 1988, „Scînteia", 7 mai 1988.
4. * * *, „Directivele Congresului al XIII-lea al P.C.R. cu privire la dezvoltarea României în cincinalul 1986—1990 și orientările de perspectivă pînă în anul 2000", București, Ed. Politică, 1984.
5. NICOLAE CEAUȘESCU, Expunere la ședința Comitetului Politic Executiv a Comitetului Central al P.C.R. din 24 aprilie 1988, cu privire la unele probleme ale conducerii activității economico-sociale, ale muncii ideologice și politico-educative, precum și ale situației internaționale, „Scînteia", 4 mai 1988.
6. NICOLAE CEAUȘESCU, Expunere la ședința comună a Consiliului Național al Oamenilor Muncii și a Consiliului Național al Agriculturii din 2 iunie 1988, „Scînteia", 3 iunie 1988.
7. FLORESCU, M., NICULESCU-MIZIL, E. și colaboratorii, „Cibernetică, automatică și informatică în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1979.
8. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. Chim. (București), 35, nr. 10, 1984, p. 877
9. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. Chim. (București), 31, nr. 12, 1980, p. 1166.
10. NICULESCU-MIZIL, E., Modelarea și simularea cu calculatorul în slujba protecției mediului, în Ecologie și protecția ecosistemelor, editat de Institutul Agronomic „Nicolae Bălcescu", București, 1988.
11. NICULESCU-MIZIL, E., Rev Chim., 35, (București) nr. 10, 1984, p. 877
12. NICULESCU-MIZIL, E., Rev. Chim., (București), 34, nr. 3, 1983, p. 240.
13. NICULESCU-MIZIL, E., Dezvoltarea informaticii în industria chimică. Rezultate și perspective în eficiența introducerii și aplicării informaticii în industria chimică, București, 1983.

Intrat în redacție: 6.X.1988

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Considerații asupra optimizării filtrării

V. Determinarea valorilor optime ale suprafeței și diferenței de presiune necesare separării unei cantități date de suspensie

C.Z.: 66.067.1:681.5.019.23

Lucrarea propune o metodă pentru dimensionarea filtrelor, adică a calculului suprafeței de filtrare și a diferenței optime de presiune la care se efectuează separarea bazată pe minimizarea costurilor totale ale unui ciclu de filtrare. Aplicarea metodei și verificarea ei s-a făcut pe filtrele presă. Rezultatele obținute au evidențiat limitele de variație economică a parametrilor filtrării și domeniile de aplicabilitate ale acestui tip de utilaj.

The paper proposes a method for the dimensioning of filters, that is the calculation of the filtering surface and of the optimal pressure difference where the separation based on the minimizing of the total costs of a filtering cycle takes place. The application of the method and its testing were done on press filters. The obtained results showed the limitations of the economical variation of the filtering parameters and the application domains of this type of equipment.

В работе предлагается метод расчета фильтров, а именно поверхности фильтрования и оптимального перепада давления, при котором проводят разделение, основанный на сведении до минимума общей стоимости одного фильтровального цикла. Применение и проверка метода были проведены на фильтр-прессах. Полученные результаты выявили пределы экономического изменения параметров фильтрования и области применяемости этого типа оборудования.

În lucrarea [1] s-a propus și s-a dezvoltat o metodă pentru dimensionarea filtrelor bazată pe criteriul costurilor totale minime ale unui ciclu de filtrare. Prin optimizare, a rezultat suprafața de separare necesară prelucrării unei cantități date de suspensie. O problemă importantă în proiectarea filtrelor o constituie calculul diferenței optime de presiune la care se efectuează separarea, problemă care se va soluționa în această lucrare.

Pentru soluționarea acestei probleme, se explicitează mărimea Δp în termenii în care intervin în funcția obiectiv care descrie costurile totale ale unui ciclu de filtrare. După înlocuire se obține:

$$C_T = \left(1{,}4\,\frac{\alpha\, A^{\beta}\, R_{am}}{3600\, H} + \Delta p\, G\ \text{vsp}\ A\ cen\right)\left[a'\,\Delta p^{s-1}\left(\frac{F}{A}\right)^2 + \right.$$

$$+ b'\,\frac{F}{A} + Va\left(2a'\,\Delta p^{s-1}\,\frac{F}{A} + b'\,\Delta p^{s-1}\right)\frac{\eta_a}{\eta_f} +$$

$$\left. + TUS + TAUX\right] + Csp\ AC_{\text{pînză}} - \Delta p\, G\ \text{vsp}\ A\ cen\ TAUX \qquad (1)$$

Pentru simplificarea calculelor care urmează se fac următoarele notații:

$$AA = 1{,}4\,\frac{\alpha\, R_{am}}{3600\, H}$$

$$B = AA \cdot a'\, F^2$$

$$C = \mathrm{AA}\cdot \mathrm{F}\cdot(b' + 2a'\, V_a)\,\frac{\eta_a}{\eta_f}$$

$$D = AA \cdot V_a\, b' \cdot \frac{\eta_a}{\eta_f}$$

$$E = AA \cdot (TUS + TAUX)$$

$$FF = G\ \text{vsp}\ cen\ a'\, F^2$$

$$G = G\ \text{vsp}\ cen\ F\left(b' + 2a'\, V_a\,\frac{\eta_a}{\eta_f}\right)$$

$$HH = G\ \text{vsp}\ cen\ V_a\, b'\,\frac{\eta_a}{\eta_f}$$

$$I = TUS\ G\ \text{vsp}\ cen$$

$$J = Csp \cdot C_{\text{pînză}}$$

Funcția obiectiv devine:

$$C_T = B\,\Delta p^{s-1}\cdot A^{\beta-2} + C\cdot\Delta p^{s-1}\cdot A^{\beta-1} + D\cdot\Delta p^{s-1}\cdot A^{\beta} +$$

$$+ E\cdot A^{\beta} + FF\cdot\Delta p^{s}\cdot A^{-1} + G\,\Delta p^{s} + HH\cdot\Delta p^{s}\cdot A +$$

$$+ I\cdot\Delta p\cdot A + J\cdot A \qquad (2)$$

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Maximul funcţiei (2) se preferă să se calculeze prin metoda analitică.

Prin derivarea funcţiei obiectiv în raport cu mărimile A şi Δp rezultă următorul sistem neliniar de ecuaţii:

$$\frac{\partial C_T}{\partial \Delta p} = B(s-1)\Delta p^{s-2} A^{\beta-2} + C(s-1)\Delta p^{s-1} A^{\beta-1} +$$

$$+ D(s-1)\Delta p^{s-2} A^{\beta} + FF \cdot s \Delta p^{s-1} A^{-1} + Gs\Delta p^{s-1} +$$

$$+ HHs\Delta p^{s-1} A + I \cdot A = 0 \qquad (3.1)$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial A} = B(\beta-2)\Delta p^{s-1} A^{\beta-3} + C(\beta-1)\Delta p^{s-1} A^{\beta-2} +$$

$$+ D\beta\Delta p^{s-1} A^{\beta-1} E\beta A^{\beta-1} - FF\Delta p^{s} A^{-2} + HH\Delta p^{s} +$$

$$+ I\Delta p + J = 0 \qquad (3.2)$$

sistemul care se soluţionează prin metoda Newton-Raphson.

1. Dimensionarea filtrelor-presă

Suprafaţa optimă şi diferenţa de presiune care conduc la costuri minime ale filtrării în cazul prelucrării unei cantităţi stabilite de suspensie sînt analizate în figurile 1 şi 2. Se constată că la aceeaşi concentraţie c a suspensiei corespund aproximativ aceleaşi arii de filtrare, dar costurile operării pe filtrele confecţionate din oţel carbon şi oţel inoxidabil şi diferenţa de presiune la care se lucrează sînt diferite. Pe filtrele confecţionate din oţel inoxidabil se operează la o diferenţă de presiune mai mare decît pe filtrele din oţel carbon sau fontă şi, în consecinţă, durata unui ciclu de filtrare va fi mai scurtă şi productivitatea anuală va fi mai mare în cazul filtrelor fabricate din materiale scumpe, decît al filtrelor confecţionate din materiale ieftine. Costul operării creşte liniar cu creşterea concentraţiei în fază solidă a suspensiei. Cu cît se alimentează filtrul cu o suspensie mai concentrată, cu atît se măreşte aria pe care se realizează separarea. Diferenţa de presiune la care se operează este influenţată nesemnificativ de concentraţia în fază solidă a suspensiei. Suprafaţa de filtrare se reduce substanţial dacă cantitatea de suspensie care se prelucrează se concentrează, prin decantare, în fază solidă. Astfel, dacă cantitatea de suspensie analizată în figura 3 se concentrează prin decantare de la un conţinut în fază solidă de 5 la 25%, datorită reducerii volumului de lichid care trebuie filtrat suprafaţa se micşorează de la 8,6 la 2,5 m², diferenţa de presiune se măreşte de la 0,69 la 0,86 at, costul operării creşte de la 0,1 la 0,5 lei/m³, durata unui ciclu de filtrare se reduce şi producţia anuală a filtrului creşte. Datorită rezultatelor obţinute se recomandă ca tehnică de intensificare a operaţiei decantarea în prealabil a suspensiei cu scopul reducerii fazei solide, şi nu a volumului de lichid, tehnică aplicabilă în cazul precipitatelor uşor filtrabile. Reducerea volumului de lichid prin decantare (fig. 3 şi 4) scumpeşte mult filtrarea, datorită energiei suplimentare necesare separării unui precipitat de grosime mai mare şi a amortizărilor care cresc.

Influenţa volumului de filtrat prelucrat pe un ciclu de filtrare, analizată în figurile 5 şi 6, demonstrează că unei creşteri a volumului obţinut îi corespunde o suprafaţă mai mare de filtrare şi o diferenţă mai mică de presiune la care se operează şi un cost mai scăzut al separării. Volumul de filtrat şi diferenţa de presiune optimă sînt mai mari pe

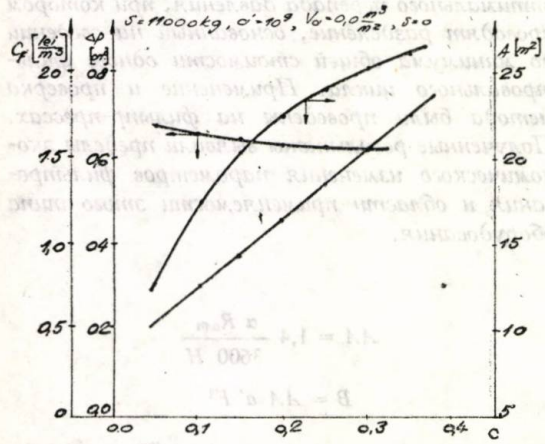


Fig. 1. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de concentraţia iniţială a suspensiei pentru filtre confecţionate din oţel carbon:
1 — curba c_F.

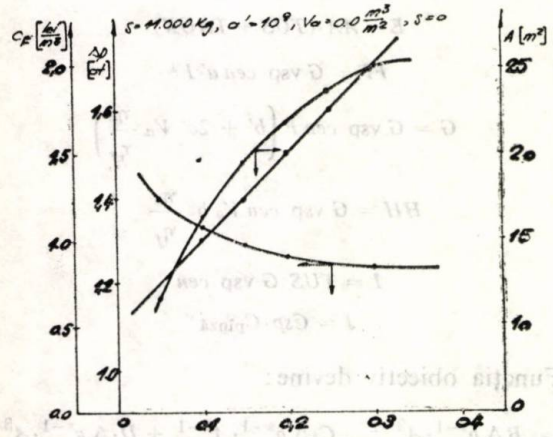


Fig. 2. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de concentraţia iniţială a suspensiei pentru filtre confecţionate din oţel inoxidabil:
1 — curba c_F.

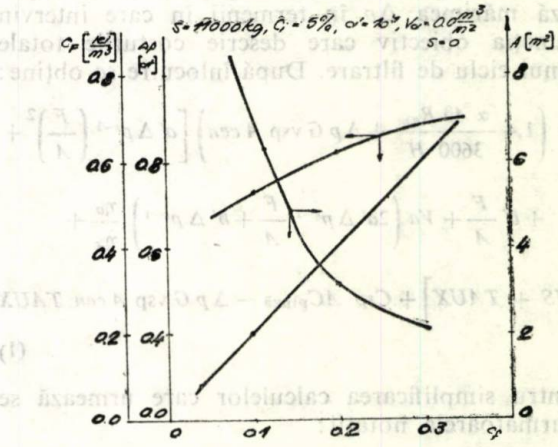


Fig. 3. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de concentraţia finală a suspensiei pentru filtre confecţionate din oţel carbon:
1 — curba c_F.

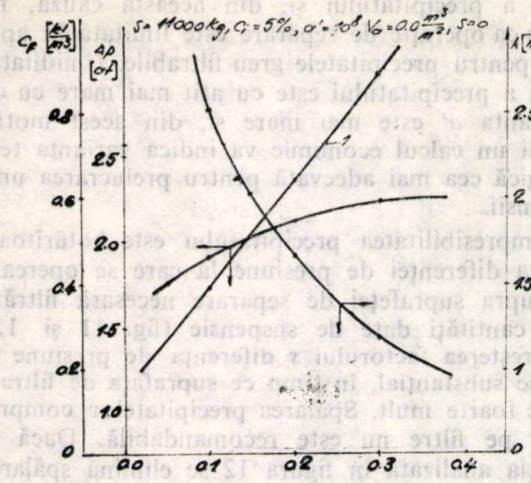


Fig. 4. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de concentrația finală a suspensiei pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

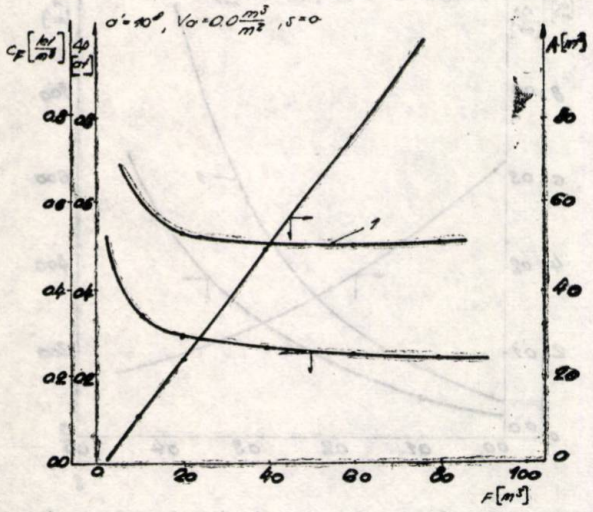


Fig. 5. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de volumul de filtrat obținut pe un ciclu de filtrare pentru filtre confecționate din oțel carbon:
1 — curba c_F.

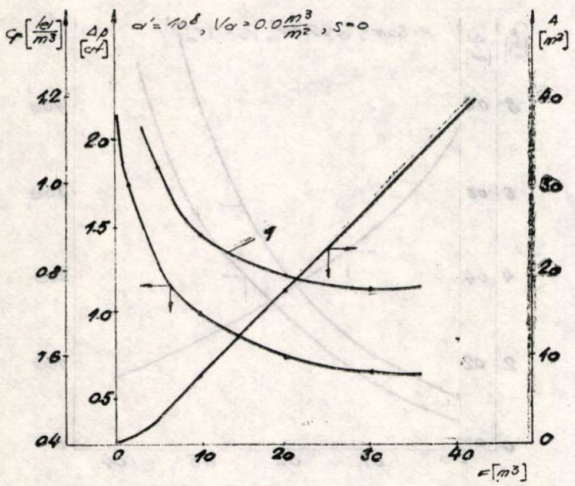


Fig. 6. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de volumul de filtrat obținut pe un ciclu de filtrare pentru filtrele confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

filtrele confecționate din oțel inoxidabil, decît pe acelea confecționate din fontă, la același volum de filtrat obținut.

Spălarea precipitatului pe filtru scumpește separarea și reduce productivitatea utilajului. În figurile 7 și 8 se demonstrează că pentru prelucrarea unei cantități fixe de suspensie cu cît crește volumul specific al lichidului de spălare cu atît se mărește diferența de presiune la care se operează. În acest mod, timpul de spălare a precipitatului nu se prelungește prea mult, dar costurile cresc semnificativ. Volumul de lichid de spălare este impus de condițiile tehnologice. Spălarea cu o cantitate fixă de lichid conduce în cazul precipitatelor greu filtrabile sau compresibile la suprafețe de separare foarte mari, iar prin consumul energetic prelungit, datorat timpului de spălare prea mare, se scumpește foarte mult separarea și se reduce productivitatea utilajului. Un exemplu în acest sens sînt datele prezentate în tabelul 1, care recomandă o altă tehnologie de spălare a precipitatului, decît spălarea pe filtru.

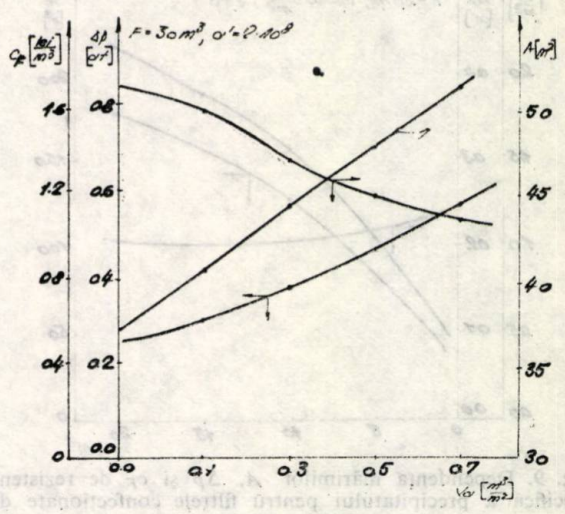


Fig. 7. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de volumul specific de lichid de spălare pentru filtre confecționate din oțel carbon:
1 — curba c_F.

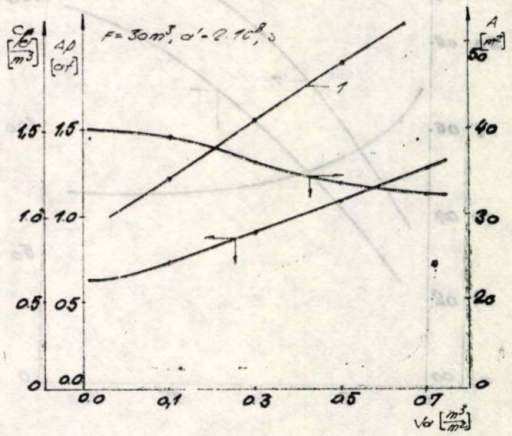


Fig. 8. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de volumul specific de lichid de spălare pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

Tabelul 1

COSTUL FILTRĂRII PENTRU SEPARAREA PRECIPITATELOR COMPRESIBILE CARE SE SPALĂ PE FILTRU

Nr. crt.	F, m³	a'	s	Va, $\frac{m^3}{m^2}$	A, m²	Δp, at	cF, $\frac{lei}{m^3}$
1	10	10^8	0,5	0,2	400	0,125	625
2	10	10^8	0,5	0,0	264	0,125	340

Diferența de presiune la care se operează nu este influențată substanțial de rezistența specifică a precipitatului (fig. 9 și 10), în schimb, suprafața de filtrare se modifică foarte mult. Cu cît precipitatul este mai greu filtrabil cu atît suprafața necesară separării va fi mai mare. Și în acest caz, pe filtrele confecționate din materiale scumpe se va obține un volum specific de filtrat mai mare și se va lucra la o diferență de presiune, de asemenea, mai mare, la costuri de operare mai ridicate. Suprafața de filtrare crește foarte mult cu rezistența specifică a precipitatului și, din această cauză, filtrarea ca operație de separare este limitată în aplicații pentru precipitatele greu filtrabile. Umiditatea finală a precipitatului este cu atît mai mare cu cît constanta a' este mai mare și, din acest motiv, numai un calcul economic va indica varianta tehnologică cea mai adecvată pentru prelucrarea unei suspensii.

Compresibilitatea precipitatului este hotărîtoare asupra diferenței de presiune la care se operează și asupra suprafeței de separare necesară filtrării unei cantități date de suspensie (fig. 11 și 12). Cu creșterea factorului s diferența de presiune se reduce substanțial, în timp ce suprafața de filtrare crește foarte mult. Spălarea precipitatelor compresibile pe filtre nu este recomandabilă. Dacă în situația analizată în figura 12 se elimină spălarea precipitatului pe filtru, suprafața de filtrare se reduce cu aproximativ 40%.

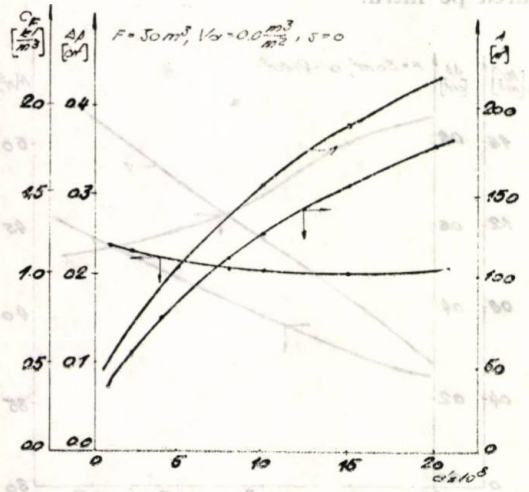


Fig. 9. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de rezistența specifică a precipitatului pentru filtrele confecționate din oțel carbon:
1 — curba c_F.

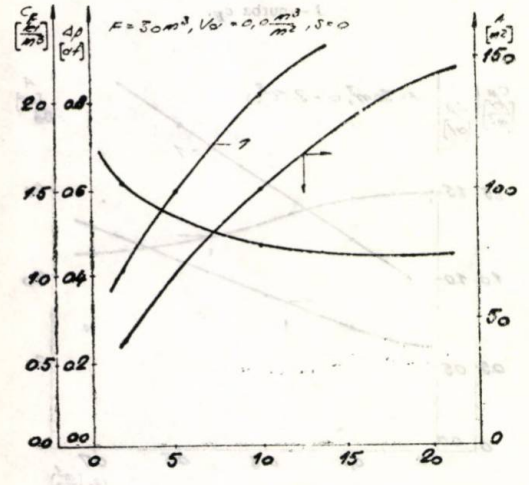


Fig. 10. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de rezistența specifică a precipitatului pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

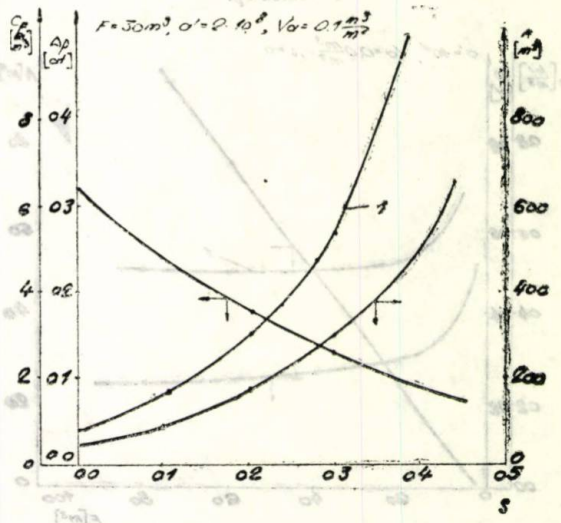


Fig. 11. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de gradul de compresibilitate a precipitatului pentru filtre confecționate din oțel carbon:
1 — curba c_F.

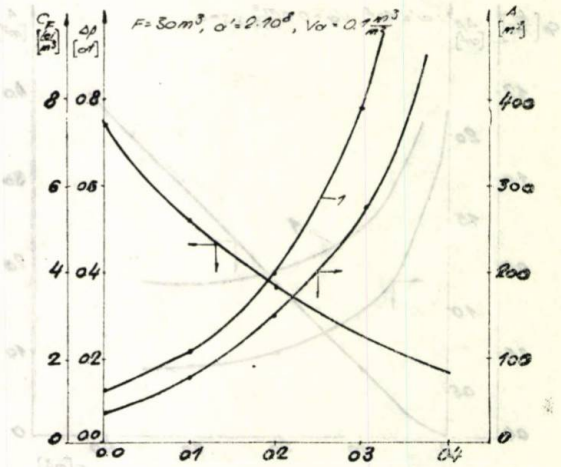


Fig. 12. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de gradul de compresibilitate a precipitatului pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

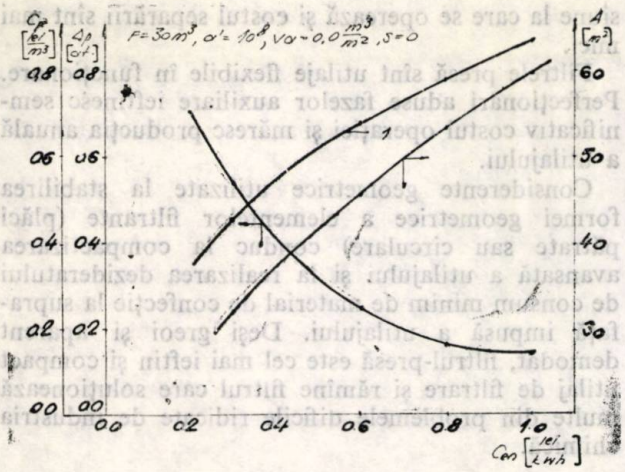


Fig. 13. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de prețul de achiziție al energiei electrice pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

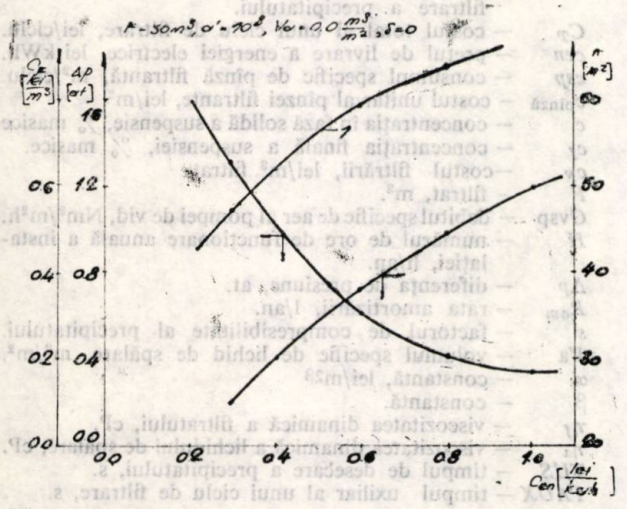


Fig. 14. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de prețul de achiziție al energiei electrice pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

Prețul de achiziție al energiei electrice este important pentru stabilirea performanțelor utilajului și a suprafeței acestuia. Cu cît energia se livrează la un preț mai scăzut, cu atît diferența de presiune la care se operează va fi mai mare, suprafața utilajului mai mică și costul operației mai redus. Din acest motiv, nu numai costul, dar și consumul energetic al operației este important la stabilirea condițiilor optime de operare. Fazele auxiliare de descărcare a precipitatului sau de desprindere cu aer comprimat, atunci cînd se prelungesc, reduc nu numai productivitatea utilajului, dar și diferența de presiune la care se operează și scumpesc separarea. Analiza făcută în figurile 15 și 16 este elocventă în acest sens.

Timpii auxiliari ai unui ciclu de separare sînt importanți pentru deciziile luate la filtrare. Acționarea în sensul reducerii acestora prin mecanizarea etapelor de evacuare a precipitatului, spălare a filtrului și remontarea lui conduce la importante reduceri ale costului operației concomitent cu mărirea producției anuale a utilajului.

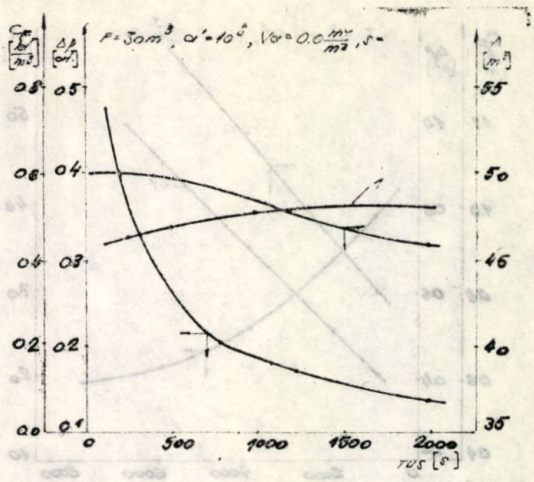


Fig. 15. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata fazei de desecare a precipitatului pentru filtre confecționate din oțel carbon:
1 — curba c_F.

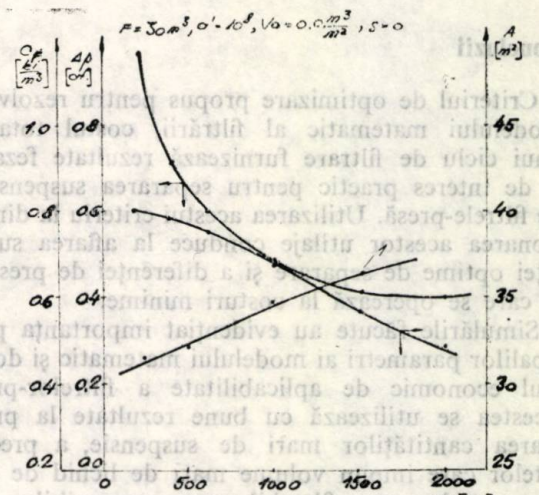


Fig. 16. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata fazei de desecare a precipitatului pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

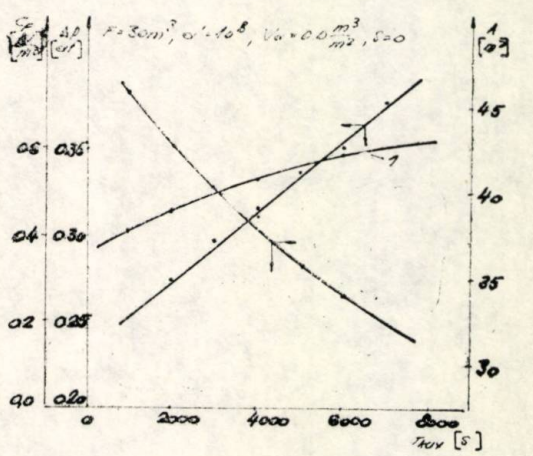


Fig. 17. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata fazelor auxiliare ale unui ciclu de filtrare pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

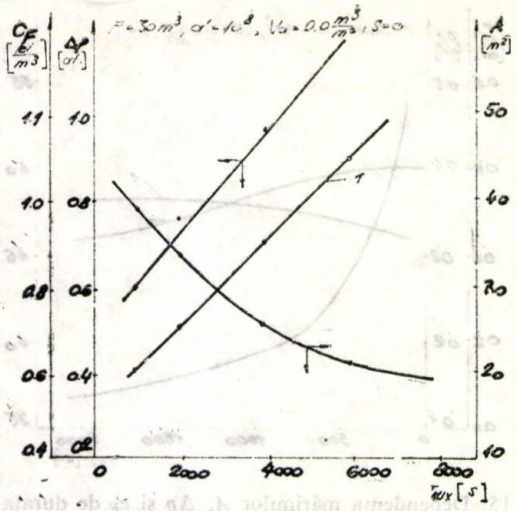


Fig. 18. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata fazelor auxiliare ale unui ciclu de filtrare pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

Concluzii

Criteriul de optimizare propus pentru rezolvarea modelului matematic al filtrării, costul total al unui ciclu de filtrare furnizează rezultate fezabile și de interes practic pentru separarea suspensiilor pe filtrele-presă. Utilizarea acestui criteriu la dimensionarea acestor utilaje conduce la aflarea suprafeței optime de separare și a diferenței de presiune la care se operează la costuri minime.

Simulările făcute au evidențiat importanța principalilor parametri ai modelului matematic și domeniul economic de aplicabilitate a filtrelor-presă. Acestea se utilizează cu bune rezultate la prelucrarea cantităților mari de suspensie, a precipitatelor care impun volume mari de lichid de spălare, a celor greu filtrabile sau compresibile.

Suprafețele de filtrare sînt mai mari la prelucrarea aceleiași suspensii pe filtrele confecționate din materiale ieftine, decît pe acelea confecționate din materiale scumpe, în schimb diferența de presiune la care se operează și costul separării sînt mai mici.

Filtrele presă sînt utilaje flexibile în funcționare. Perfecționări aduse fazelor auxiliare ieftinesc semnificativ costul operației și măresc producția anuală a utilajului.

Considerente geometrice utilizate la stabilirea formei geometrice a elementelor filtrante (plăci pătrate sau circulare) conduc la compactizarea avansată a utilajului și la realizarea dezideratului de consum minim de material de confecție la suprafață impusă a utilajului. Deși greoi și aparent demodat, filtrul-presă este cel mai ieftin și compact utilaj de filtrare și rămîne filtrul care soluționează multe din problemele dificile ridicate de industria chimică.

Notații

A	— suprafața filtrului, m.
a'	— constantă care caracterizează comportarea la filtrare a precipitatului.
C_T	— costul total al unui ciclu de filtrare, lei/ciclu.
cen	— prețul de livrare a energiei electrice, lei/kWh.
csp	— consumul specific de pînză filtrantă, m²/ciclu.
$c_{pînză}$	— costul unitar al pînzei filtrante, lei/m²
c	— concentrația în fază solidă a suspensie, % masice
c_f	— concentrația finală a suspensiei, % masice.
c_F	—costul filtrării, lei/m³ filtrat.
F	— filtrat, m³.
$Gvsp$	— debitul specific de aer al pompei de vid, Nm³/m²h.
H	— numărul de ore de funcționare anuală a instalației, h/an.
Δp	— diferența de presiune, at.
R_{am}	— rata amortizării, 1/an.
s	— factorul de compresibilitate al precipitatului.
Va	— volumul specific de lichid de spălare, m³/m².
α	— constantă, lei/m2β
β	— constantă.
η_f	— viscozitatea dinamică a filtratului, cP.
η_a	— viscozitatea dinamică a lichidului de spălare, cP.
TUS	— timpul de desecare a precipitatului, s.
$TAUX$	— timpul uxiliar al unui ciclu de filtrare, s.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), **39**, nr. 12, 1988, p. 1113.

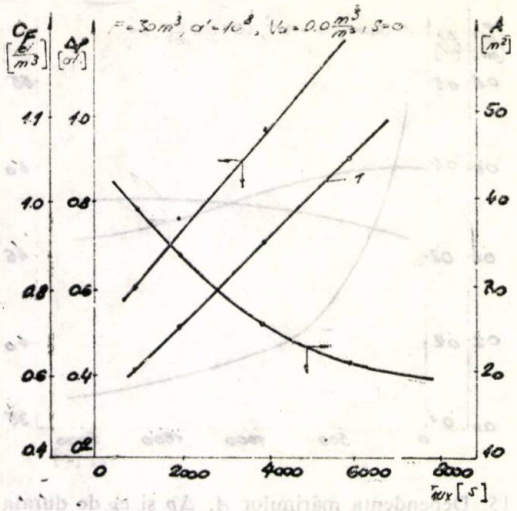


Fig. 18. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata fazelor auxiliare ale unui ciclu de filtrare pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

Concluzii

Criteriul de optimizare propus pentru rezolvarea modelului matematic al filtrării, costul total al unui ciclu de filtrare furnizează rezultate fezabile și de interes practic pentru separarea suspensiilor pe filtrele-presă. Utilizarea acestui criteriu la dimensionarea acestor utilaje conduce la aflarea suprafeței optime de separare și a diferenței de presiune la care se operează la costuri minime.

Simulările făcute au evidențiat importanța principalilor parametri ai modelului matematic și domeniul economic de aplicabilitate a filtrelor-presă. Acestea se utilizează cu bune rezultate la prelucrarea cantităților mari de suspensie, a precipitatelor care impun volume mari de lichid de spălare, a celor greu filtrabile sau compresibile.

Suprafețele de filtrare sînt mai mari la prelucrarea aceleiași suspensii pe filtrele confecționate din materiale ieftine, decît pe acelea confecționate din materiale scumpe, în schimb diferența de presiune la care se operează și costul separării sînt mai mici.

Filtrele presă sînt utilaje flexibile în funcționare. Perfecționări aduse fazelor auxiliare ieftinesc semnificativ costul operației și măresc producția anuală a utilajului.

Considerente geometrice utilizate la stabilirea formei geometrice a elementelor filtrante (plăci pătrate sau circulare) conduc la compactizarea avansată a utilajului și la realizarea dezideratului de consum minim de material de confecție la suprafață impusă a utilajului. Deși greoi și aparent demodat, filtrul-presă este cel mai ieftin și compact utilaj de filtrare și rămîne filtrul care soluționează multe din problemele dificile ridicate de industria chimică.

Notații

A	— suprafața filtrului, m.
a'	— constantă care caracterizează comportarea la filtrare a precipitatului.
C_T	— costul total al unui ciclu de filtrare, lei/ciclu.
cen	— prețul de livrare a energiei electrice, lei/kWh.
csp	— consumul specific de pînză filtrantă, m²/ciclu.
$c_{pînză}$	— costul unitar al pînzei filtrante, lei/m²
c	— concentrația în fază solidă a suspensie, % masice
c_f	— concentrația finală a suspensiei, % masice.
c_F	—costul filtrării, lei/m³ filtrat.
F	— filtrat, m³.
$Gvsp$	— debitul specific de aer al pompei de vid, Nm³/m²h.
H	— numărul de ore de funcționare anuală a instalației, h/an.
Δp	— diferența de presiune, at.
R_{am}	— rata amortizării, 1/an.
s	— factorul de compresibilitate al precipitatului.
Va	— volumul specific de lichid de spălare, m³/m².
α	— constantă, lei/m2β
β	— constantă.
η_f	— viscozitatea dinamică a filtratului, cP.
η_a	— viscozitatea dinamică a lichidului de spălare, cP.
TUS	— timpul de desecare a precipitatului, s.
$TAUX$	— timpul uxiliar al unui ciclu de filtrare, s.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), **39**, nr. 12, 1988, p. 1113.

GHEORGHIŢA JINESCU
VASILE LAVRIC

Bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide. Modelarea circulaţiei bifazice. I

C.Z.: 66.023.23:681.5.015

Lucrarea sintetizează literatura legată de modelarea circulaţiei bifazice în bioreactorul cu recirculare pneumatică a fazei lichide (BRPFL), prezentînd atît aspectele calitative ale acesteia, cît şi o parte din corelaţiile numerice sau grafice existente în literatură pentru parametrii caracteristici ai unui asemenea bioreactor, cum ar fi fracţia de goluri a fazei gazoase, viteza de recirculare a fazei lichide, aria interfacială specifică etc. În ultima parte a sintezei, sînt prezentate principalele modele utilizate în literatură pentru caracterizarea abaterilor de la idealitate ale circulaţiei bifazice în BRPFL şi modul în care acestea sînt deduse şi, apoi, confirmate, utilizînd funcţiile de distribuţie obţinute pe cale experimentală, prin tehnici de tipul semnal/răspuns.

The paper is a synthesis of the literature data regarding the modelling of the two-phase circulation in the air-lift bioreactor, and presents qualitative aspects and numerical and diagrammatic correlations in literature for the characteristic parameters of this bioreactor as for instance: the void fraction of the gas phase, the recirculation rate of the liquid phase, the specific interphase area, a.s.o. The paper finally presents the main models used in literature for the characterization of the two-phase non-ideal circulation in the above mentioned bioreactor and the way of deducing and confirming them by the distribution functions experimentally obtained by the input/output technique.

В работе синтезированы литературные данные, относящиеся к моделированию бифазной циркуляции в биореакторе с пневматической рециркуляцией жидкой фазы (BRPFL), причем излагаются как качественные ее стороны, так и часть численных или графических корреляций существующих в литературе для параметров, характерных для подобных биореакторов, как например фракция пустот газовой фазы, скорость рециркуляции жидкой фазы, специфическая поверхность раздела и т.д. В последней части синтеза представлены главные модели, используемые в литературе, при помощи которых характеризуются отклонения от идеальной бифазной циркуляции в BRPFL и способ их выведения и последующего подтверждения с использованием функций распределения, полученных экспериментальным путем техническими средствами типа сигнал/ответ.

Bioreactorul cu recirculare pneumatică a fazei lichide (BRPFL) apărut în urmă cu cîteva decenii [1] şi face parte din generaţia a doua de bioreactoare, caracterizate prin fluxul crescut de oxigen transferat către mediul biologic, amestecarea intensă a fazei lichide şi posibilitatea controlului debitului de fază lichidă recirculată, în condiţiile în care, în bioreactor, eforturile de forfecare au valori mici [2]. Toate aceste proprietăţi recomandă folosirea BRPFL, atît pentru creşterea microorganismelor cu pereţi celulari subţiri [3], deci sensibili la valorile crescute ale eforturilor de forfecare, precum şi în cazul în care produsul activităţilor metabolice, de regulă o proteină mare, este uşor denaturabil prin acţiune mecanică.

Elementul caracteristic al BRPFL îl constituie recircularea fazei lichide printr-o zonă specială din reactor, fără utilizarea unor dispozitive mecanice de agitare, sau pompe. Alimentarea continuă cu aer, prin intermediul distribuitorului situat la baza BRPFL, creează o suspensie cu o densitate mai mică decît cea a lichidului înconjurător. Diferenţa de densitate reprezintă forţa motoare care transportă suspensia din zona distribuitorului către partea superioară a bioreactorului, locul ei fiind luat de faza lichidă.

BRPFL face parte din clasa bioreactoarelor prevăzute cu buclă de amestecare a fazei lichide, care se închide printr-un tub de recirculare. Bio-

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU şi ing. VASILE LAVRIC, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

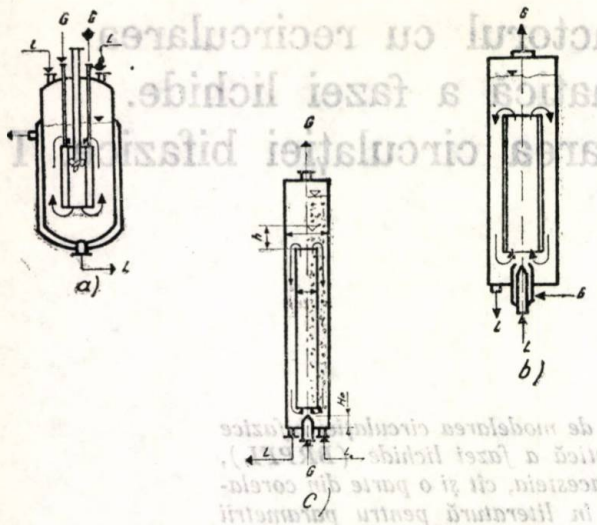


Fig. 1. Reactoare prevăzute cu buclă de recirculare.

reactoarele cu buclă de recirculare sînt clasificate în trei grupe principale [4]:

— recirculare indusă de un agitator mecanic (fig. 1, *a*);

— recirculare indusă de un jet bifazic (fig. 1, *b*);

— recirculare pneumatică a fazei lichide (fig. 1, *c*).

În cazul bioreactoarelor din primele două grupe, aerul care este distribuit în mediul biologic este doar furnizor de oxigen, recircularea fazei lichide fiind asigurată fie de un agitator mecanic, care are şi rolul de a dispersa cît mai uniform bulele de gaz în faza lichidă din jurul său, fie de jetul de lichid, care pătrunde în bioreactor printr-o duză bifazică, aerul dispersîndu-se uniform, datorită turbulenţei intense determinată de disiparea energiei cinetice a jetului lichid.

Aspecte constructive

Avantajele BRPFL faţă de bioreactoarele convenţionale, din prima generaţie, cum ar fi fermentatorul standard, sînt următoarele [5]:

— absenţa elementelor în mişcare în interiorul său, ceea ce elimină toate problemele legate de găsirea unor dispozitive adecvate de etanşare;

— eforturi de forfecare mici în tot mediul biologic;

— construcţie simplă, ceea ce implică o durată mare de funcţionare fără defecţiuni;

— separarea uşoară şi rapidă a celor două faze la partea superioară a bioreactorului;

— arie interfacială specifică mare raportată la energia necesară comprimării aerului [6];

— amestecare bună a fazei lichide, generată de o circulaţie bine definită a mediului biologic;

— durate de staţionare bine precizate pentru toate fazele prezente în sistem, inclusiv faza biologică solidă;

— sterilizare uşoară şi menţinerea unor condiţii aseptice pe parcursul desfăşurării procesului biologic.

Din punct de vedere constructiv, BRPFL se împart în două categorii [3]:

— cu tuburi concentrice — BRPFLC (fig. 2, *a*);

— cu tub exterior de recirculare — BRPFLE (fig. 2, *b*).

BRPFLE prezintă, în plus faţă de BRPFLC, următoarele avantaje [5—10];

— durate de staţionare uşor de măsurat pentru ambele tuburi ale bioreactorului;

— geometrie variabilă a zonei superioare, ceea ce permite ajustarea procesului de îndepărtare a bulelor de aer din faza lichidă;

— posibilitatea de a măsura şi controla uşor mărimile caracteristice pentru ambele tuburi ale bioreactorului;

— viteza de recirculare a fazei lichide poate fi reglată continuu, prevăzînd conducta de legătură dintre cele două tuburi cu o valvă;

— posibilitatea de a controla temperatura prin instalarea, pe tubul de recirculare, a unui schimbător de căldură, prin care nu circulă amestec bifazic;

— geometria simplă a reactorului permite folosirea unui model matematic avînd puţini parametri, deci posibilitatea crescută de a-i identifica cu o precizie satisfăcătoare;

— posibilitatea de a construi cele două tuburi cu diametre hidraulice optime, care să asigure coeficienţi mici de frecare.

Dezavantajul major al BRPFLE este că, prin tubul de recirculare, mediul biologic circulă fără să fie oxigenat, putîndu-se ivi posibilitatea ca, înainte de a ajunge la baza bioreactorului, microorganismele să consume, datorită respiraţiei celulare, o cantitate de oxigen care să coboare concentraţia acestuia în mediul biologic sub valoarea minimă necesară supravieţuirii celulelor. De aici, necesitatea corelării vitezei de recirculare cu viteza de respiraţie celulară. Chiar dacă, printr-o proiectare judicioasă, concentraţia de oxigen dizolvat (*COD*) nu scade sub valoarea critică (particulară fiecărei specii cultivate), în tubul exterior celulele trebuie să se adapteze unei *COD* variabile, avînd consecinţe încă neelucidate asupra creşterii, dezvoltării şi producţiei de metaboliţi a acestora [11].

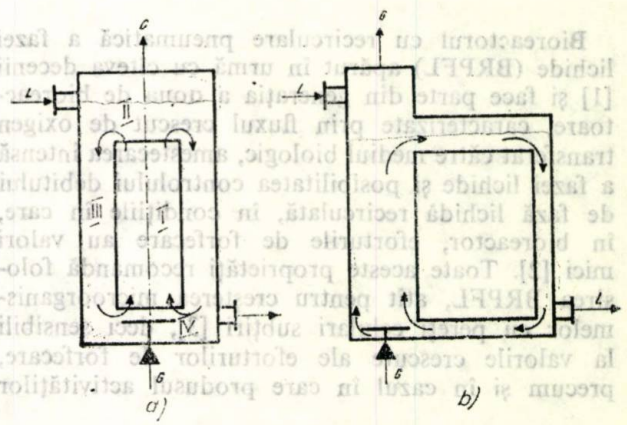


Fig. 2. Bioreactoare cu recircularea pneumatică a fazei lichide.

Cîteva din cele mai răspîndite tipuri de BRPFL sînt prezentate în figura 3 [4]. În ultimul timp, pe lîngă modelele uzuale de BRPFL gaz—lichid, au apărut o serie de reactoare lichid—lichid [12] care se bazează pe acelaşi principiu în producerea recirculării fazei continue, faza discontinuă (cu o densitate mai mică) fiind preluată de la partea superioară a reactorului şi alimentată la cea inferioară cu ajutorul unei pompe (fig. 4).

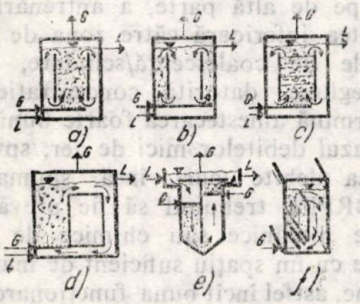


Fig. 3. Tipuri mai răspîndite de BRPFL:
a — BRPFLC; *b* — curgere inversată; *c* — redistribuirea fazei gazoase; *d* — BRPFLE; *e* — de mare adîncime; *f* — paralelipipedic.

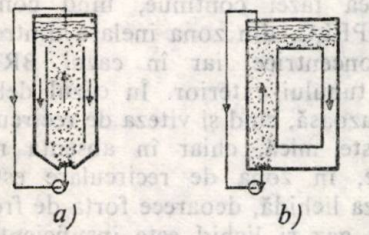


Fig. 4. Bioreactoare lichid—lichid prevăzute cu buclă de recirculare:
a — internă; *b* — exterioară.

Aplicaţii industriale

Ţinînd seama de poluarea crescîndă a mediului înconjurător şi de efectele pe care aceasta le are asupra sistemului ecologic global, este evidentă necesitatea folosirii, din ce în ce mai mult, a biotehnologiilor, care prezintă cîteva avantaje esenţiale: nu sînt poluante chimic şi termic şi au ca bază de materii prime resurse regenerabile.

Începînd cu anii '70, BRPFL îşi face loc, tot mai mult, în aplicaţiile industriale sau semipilot industrial. Astfel, se semnalează existenţa unor BRPFL semipilot de 1 000 l [13, 14], ambele destinate producerii de proteine din microorganisme pe substrat de hidrocarburi. Pentru tratarea apelor reziduale, se studiază performanţele unui BRPFL cu secţiune dreptunghiulară [15]. În instalaţiile pilot, îşi fac apariţia şi BRPFL de 50 m³ sau mai mari, destinate producerii de proteine, punîndu-se la punct şi tehnologia necesară care permite obţinerea a 16 000 t/an proteine din microorganisme unicelulare [16, 17].

Există cîteva domenii de importanţă majoră, în care se întrevede folosirea BRPFL, datorită avantajelor sale faţă de fermentatoarele clasice [4]:

— producerea de materii prime şi energie: în natură sînt produse cantităţi importante de biomasă, datorită proceselor de fotosinteză. Aceste cantităţi, practic nelimitate, datorită caracterului ciclic al biosintezei, pot fi utilizate prin hidroliza celulozei sau semicelulozei la zaharuri fermentabile. O astfel de biotehnologie a fost concepută pentru producerea continuă a etanolului plecînd de la materii prime conţinînd zaharuri şi celuloză [4]. Etanolul astfel obţinut poate fi utilizat drept combustibil în locul hidrocarburilor uşoare, sau ca materie primă pentru fabricarea altor produse chimice;

— în industria alimentară: producerea pe scară industrială a bioproteinelor unicelulare apare ca o necesitate stringentă, datorită cererii tot mai mari de pe piaţa mondială. Plecîndu-se de la experienţa acumulată, au fost puse la punct, înce din 1980, două BRPFL avînd volumele utile între 2 000 şi 3 000 m³, pentru producerea a 70 000 t/an proteine. Ţinînd seama de mărimea acestui reactor (55 m înălţime), s-a impus alimentarea distribuită axial a substratului în mediul biologic. Printre microorganismele cele mai utilizate se numără *Methylomonas clara*, pe substrat metanolic şi *Candida lipolytica*, pe substrat *n*-parafină;

— *purificarea biologică a apelor reziduale:* a fost primul domeniu în care aplicaţiile industriale au apărut imediat, trecîndu-se relativ repede peste etapa de pilot. Pînă în anii '70, purificarea biologică a apelor reziduale se făcea numai în bazinele cu nămol activ, dotate cu aeratoare de suprafaţă, puţin eficiente, atît sub aspectul consumului de energie, cît şi al capacităţii de oxigenare a mediului biologic. Datorită debitelor limitate de oxigen transferat către mediul biologic, acest tip de bioreactor nu putea folosi microorganisme cu o viteză de respiraţie mare. Îmbunătăţirile aduse prin introducerea de aeratoare de adîncime nu au fost suficiente, astfel încît BRPFL s-a impus rapid în acest domeniu, avînd un volum util de pînă la 8 000 m³ (fig. 5) [4]. Au fost testate, cu rezultate foarte bune, BRPFL de mare adîncime (aproximativ 200 m, îngropate în pămînt) destinate purificării apelor reziduale, în care aerul este introdus în ambele tuburi, pentru o mai bună oxigenare a mediului biologic [17].

Aspecte hidrodinamice

Circulaţia bifazică

Analizînd circulaţia bifazică observată experimental într-un BRPFL, autorii au ajuns la concluzia că pot fi diferenţiate patru zone care, fără

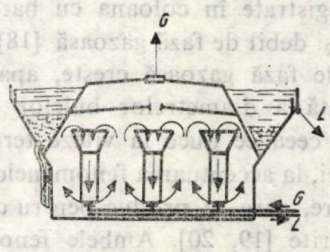


Fig. 5. Bioreactor pentru purificarea apelor reziduale.

a avea granițe precise, prezintă unele particularități care, evidențiate, permit o mai bună înțelegere a funcționării unui asemenea tip de bioreactor:

I. zona de amestecare—este regiunea din jurul distribuitorului de aer în care, datorită impactului dintre jetul de gaz și faza lichidă, apare o puternică turbulență indusă, care determină o bună amestecare a fazei continue. Mărimea acestei zone depinde atît de debitul de aer, cît și de tipul distribuitorului, care influențează densitatea, uniformitatea și diametrul bulelor de gaz. Cu cît viteza de recirculare a fazei lichidă este mai mică, cu atît crește interacțiunea gaz—lichid în zona distribuitorului, mărind regiunea cu amestecare bună a mediului biologic;

II. zona ascendentă — regiunea prin care suspensia gaz—lichid formată în zona de amestecare se deplasează către partea superioară a BRPFL. În cazul BRPFLC, zona ascendentă coincide cu regiunea delimitată de tubul interior, în timp ce, pentru BRPFLE, această zonă corespunde tubului principal, la baza căruia se află distribuitorul de aer.

Circulația fazelor în această zonă este complexă, ea depinzînd de:

— caracteristicile stratului de bule format de distribuitor;

— înălțimea zonei ascendente;

— viteza de recirculare a fazei lichide.

Pentru debite mici ale fazei gazoase, distribuitorul poate asigura, în cazul unei proiectări și construcții îngrijite, o dispersie neglijabilă a diametrelor de bule în strat. Dacă rezistențele hidraulice din tubul de recirculare nu permit atingerea unei viteze corespunzătoare pentru faza lichidă, zona ascendentă se comportă ca o coloană cu barbotare [18]; pînă la atingerea vitezei terminale, bulele se ridică rectiliniu, mișcarea lor transformîndu-se, în continuare, în una oscilatorie. Prezența componentei radiale a vitezei favorizează apariția fenomenului de coalescență, datorită căruia fracția de goluri se micșorează și bulele tind să se adune într-un nor, în centrul zonei. Dacă, însă, faza lichidă nu întîmpină rezistențe hidraulice, viteza de recirculare poate atinge valori corespunzătoare debitului de aer introdus, viteza ascensională a fazei lichide apropiindu-se de aceea a fazei gazoase, ceea ce duce la anularea componentei radiale și, deci, la eliminarea coalescențelor. De asemenea, viteza suspensiei crește, avînd drept consecință micșorarea fracției de goluri, față de valorile înregistrate în coloana cu barbotare operată la același debit de fază gazoasă [18]. Pe măsură ce debitul de fază gazoasă crește, apare o distribuție marcată a diametrelor bulelor generate de distribuitor, ceea ce duce la viteze terminale diferite și, de aici, la accentuarea fenomenelor de coalescență/scindare, care se produc pentru condiții geometrice diferite [19, 20]. Ambele fenomene induc o anumită dispersie axială pentru faza lichidă.

Bulele cu diametre mari se vor îndrepta, preferențial, către centrul zonei ascendente, apărînd, astfel, fenomenul de canalizare, care contribuie la micșorarea accentuată a fracției de goluri în această zonă;

III. zona de separare — regiunea de la partea superioară a BRPFL, în care stratul de bule părăsește, aproape în totalitate, faza lichidă, aceasta continuîndu-și mișcarea, datorită, pe de o parte, alimentării permanente cu suspensie din zona ascendentă și, pe de altă parte, a antrenării lichidului de la partea inferioară către zona de amestecare. Fenomenele de coalescență/scindare, intense în această regiune, datorită concentrației mari de bule, determină amestecarea foarte bună a ambelor faze. În cazul debitelor mici de aer, spumarea este redusă. La debite mari, însă, spumarea devine intensă, BRPFL trebuind să fie prevăzut, fie cu dispozitive mecanice sau chimice de spargere a spumei, fie cu un spațiu suficient de mare deasupra acestei zone, astfel încît buna funcționare a BRPFL să nu fie afectată de cantitatea importantă de spumă generată;

IV. zona de recirculare — regiunea prin care faza lichidă se reîntoarce la baza BRPFL. Această zonă închide bucla prin care se asigură recircularea fazei continue, fiind constituită, în cazul BRPFLC, din zona inelară dintre cele două tuburi concentrice, iar în cazul BRPFLE, din regiunea tubului exterior. În cazul debitelor mici de fază gazoasă, cînd și viteza de recirculare a fazei lichide este mică, chiar în absența rezistențelor hidraulice, în zona de recirculare este prezentă numai faza lichidă, deoarece forța de frecare dintre bulele de gaz și lichid este insuficientă pentru a învinge forța arhimedică ce determină evacuarea bulelor în atmosfera de deasupra zonei de separare. Pe măsură ce debitul de aer crește, se mărește și viteza de recirculare a fazei lichide, astfel încît, pentru bulele cu diametre suficient de mici, forța de frecare depășește forța arhimedică, determinînd, astfel, antrenarea lor în mișcarea descendentă a fazei lichide. O parte din bulele antrenate suferă fenomenul de coalescență, datorită prezenței componentei radiale a vitezei, care produce mișcarea oscilatorie a bulelor [20].

Prin mărirea volumului bulelor rezultate în urma coalescențelor, forța arhimedică crește, determinînd inversarea sensului lor de curgere, către partea superioară a bioreactorului. Există, însă, bule care au diametrul suficient de mic și sînt suficient de depărtate, astfel încît să nu sufere fenomenul de coalescență, continuîndu-și mișcarea în echicurent cu faza lichidă [16]. Pe măsură ce aceste bule coboară către baza zonei de recirculare, presiunea hidrostatică se mărește, astfel încît volumul lor se micșorează, raportul dintre forța arhimedică și cea de frecare modificîndu-se continuu. Această dinamică a raportului face ca, în funcție de mărimea vitezei de recirculare a fazei lichide, să existe bule cu un anumit diametru, pentru care cele două forțe să

devină egale. Poate lua naştere, astfel, o aglomerare a fazei gazoase, sub forma unui nor stagnant de bule în zona de recirculare, fapt observat experimental de autori. Norul format de aceste bule are o dinamică mult mai lentă decît restul fazei gazoase, volumul astfel ocupat putînd fi considerat drept o zonă stagnantă pentru faza gazoasă din BRPFL. Bulele care, fiind prea mici, sînt antrenate pînă la baza reactorului, se reîntorc în zona de amestecare, unde contribuie la diminuarea presiunii parţiale a oxigenului, deoarece faza gazoasă recirculată este săracă în oxigen, acesta transferîndu-se, în bună parte, către faza lichidă, în timpul recirculării [16].

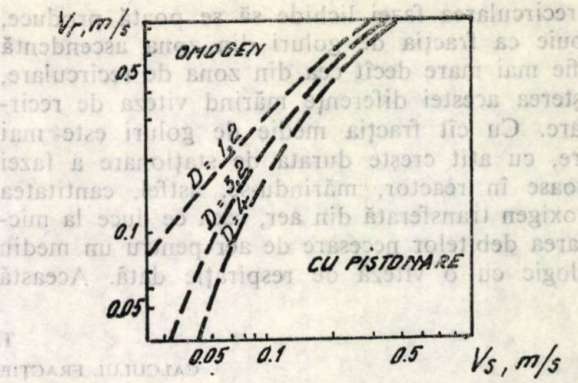


Fig. 6. Domeniile de stabilitate a curgerii bifazice în BRPFL.

Regimuri de curgere

În coloanele cu barbotare, regimul de curgere poate fi omogen, eterogen sau cu pistonarea fazei gazoase [21, 22].

Regimul omogen de curgere este caracterizat printr-o distribuţie aproape uniformă a diametrelor de bule. Pentru coloanele cu barbotare, există posibilitatea prevederii teoretice a domeniului de valabilitate a acestui regim, numai în absenţa transferului de masă [21].

Regimul eterogen este caracterizat de prezenţa curgerilor preferenţiale ale fazei gazoase, care apar pentru valori crescute ale debitului de aer. Caracteristică regimului eterogen este coexistenţa bulelor de diametre mari, urcînd rapid, cu bulele de diametre mici, care au o viteză ascensională scăzută. Bulele mari suferă în permanenţă deformări, datorită interfeţei lor foarte flexibile.

Regimul cu pistonarea fazei gazoase apare în cazul unor rapoarte H/D mari şi pentru debite crescute de aer, cînd diametrul bulelor egalează diametrul coloanei, faza gazoasă ocupînd toată secţiunea. Pe măsură ce raportul H/D scade, scade şi posibilitatea apariţiei regimului cu pistonare a fazei gazoase [22].

În cazul BRPFL, regimul de curgere a fazei gazoase este puternic influenţat de recircularea fazei lichide, stabilirea domeniilor de valabilitate pentru fiecare tip trebuind să ţină seama de această interdependenţă. Tranziţia de la un regim de curgere la altul nu este netă, valorile la care aceasta are loc fiind dependente şi de diametrul tubului zonei ascendente. Un exemplu este prezentat în figura 6 [23]. Circulaţia ambelor faze se deosebeşte substanţial de cea din coloanele cu barbotare. Bulele urcă pe traiectorii rectilinii, mişcări oscilatorii observîndu-se doar la debite mari ale fazei gazose şi numai către partea superioară a zonei ascendente. Două bule pot urca paralel o distanţă mare fără a se atinge, ţinînd seama de valoarea scăzută a componentei radiale a vectorului viteză. Forma bulelor este sferică, sugerînd prin aceasta că viteza relativă gaz—lichid este foarte mică. Pe măsură ce apar rezistenţele hidraulice în zona de recirculare, curgerea din zona ascendentă se apropie de cea din coloanele cu barbotare, devenind din ce în ce mai dezordonată.

În general, recircularea fazei lichide întîrzie ieşirea din regimul omogen de curgere. Chiar la debite mari ale fazei gazoase, nu au fost detectate experimental recirculării locale ale fazei lichide [18, 19], ceea ce contrazice rezultatele teoretice [24]. Cu cît viteza de recirculare a fazei lichide este mai mare, cu atît distanţa dintre bule creşte, micşorîndu-se astfel, frecvenţa coalescenţelor. De asemenea, apare tendinţa unei redistribuiri uniforme a bulelor în secţiunea zonei ascendente, ceea ce reduce şi mai mult coalescenţa [18]. Verlaan [5] propune un criteriu simplu de stabilire a regimului de funcţionare: dacă viteza de recirculare a fazei lichide este mai mare decît viteza superficială a aceleiaşi faze, BRPFL funcţionează în regim eterogen, asemănător unei coloane cu barbotare.

Fracţia de goluri

Determinarea experimentală a fracţiei de goluri într-un BRPFL se poate face în trei moduri diferite, ceea ce impune o analiză atentă a rezultatelor prezentate în literatură, referitor la influenţa parametrilor de operare asupra valorilor acestei mărimi importante.

Fracţia de goluri locală se defineşte ca fiind fracţiunea din secţiunea uneia din zonele BRPFL ocupată de faza gazoasă:

$$\varepsilon = \frac{S_G}{S} \tag{1}$$

Fracţia de goluri zonală se defineşte cu ajutorul diferenţei dintre presiunile hidrostatice dintre capetele zonei, generată de prezenţa fazei gazoase în volumul de lichid:

$$\varepsilon = \frac{\Delta p}{\rho g} \tag{2}$$

în timp ce fracţia de goluri globală se defineşte ca fiind raportul dintre creşterea nivelului în BRPFL, ca urmare a prezenţei fazei gazoase şi nivelul iniţial al fazei lichide:

$$\varepsilon = \frac{H - H_0}{H_0} \tag{3}$$

Pentru determinarea fracţiei de goluri locale, tehnicile de măsură sînt mai complicate, impunîndu-se urmărirea, cu ajutorul calculatorului, a fluctuaţiilor acesteia, în jurul unei valori medii care este calculată cu metode statistice [4]. Pentru

ca recircularea fazei lichide să se poată produce, trebuie ca fracţia de goluri din zona ascendentă să fie mai mare decît cea din zona de recirculare, creşterea acestei diferenţe mărind viteza de recirculare. Cu cît fracţia medie de goluri este mai mare, cu atît creşte durata de staţionare a fazei gazoase în reactor, mărindu-se, astfel, cantitatea de oxigen transferată din aer, ceea ce duce la micşorarea debitelor necesare de aer pentru un mediu biologic cu o viteză de respiraţie dată. Această scădere a debitului de aer micşorează costurile legate de sterilizarea şi comprimarea sa [25]. Pe de altă parte, cu cît fracţia de goluri este mai mică, cu atît volumul ocupat de faza lichidă se măreşte, ceea ce duce la micşorarea costului investiţiei pe m^3 de fază lichidă. Ţinînd seama de importanţa sa în economia procesului biologic, dependenţa fracţiei de goluri de parametrii de operare ai BRPFL a fost studiată de numeroşi cercetători [4, 5, 10, 17, 18, 23, 25—27].

Tabelul 1

CALCULUL FRACŢIEI DE GOLURI PENTRU BRPFL

Nr. crt.	Bibliografie	Ecuaţii	Domeniul de valabilitate		Observaţii
1	[16]	$\varepsilon_a = 0{,}277 \log v_s - 0{,}097$ $\varepsilon_r = 0{,}222 \log v_s - 0{,}09$	nu este precizat		v_s — viteza superficială, în funcţie de aria tubului zonei ascendente; relaţiile s-au obţinut prelucr înddatele experimentale din [43]
2	[23]	$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = 4{,}6\, z^{0,9}\, e^{\alpha D}$	$2 \leqslant D \leqslant 5$	$0{,}015 \leqslant v_G \leqslant 1, \frac{m}{s}$	$\alpha = 0{,}47$ pentru distribuitoare cu orificii $\alpha = 0{,}42$ pentru plăci poroase $z = \frac{v_r}{v_G} Fr^{0,36}\, Re^{0,006}\, We^{0,57}$ D — diametrul tubului zonei ascendente, cm
		$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = 30\, z^{0,9}\, e^{0,06}$	$5 < D \leqslant 30$	$0{,}06 \leqslant v_r \leqslant 1, \frac{m}{s}$	
3	[25]	$\varepsilon = 2{,}62\, v_s$	$v_s \leqslant 8$ cm/s		v_s — viteza superficială a gazului, cm/s
4	[27]	$v_r = \frac{J_L}{1-\varepsilon} = b J_G^n$ $v_G = \frac{J_G}{\varepsilon} = C_0 J_M + V_D$ $J_M = J_L + J_G$	$0 \leqslant J_M \leqslant 130$, cm/s $50 \leqslant v_G \leqslant 140$, cm/s $50 \leqslant v_r \leqslant 140$, cm/s $H/D \simeq 15$		$n \simeq 0{,}4$ constantă dependentă de regimul de curgere $b \in (13{,}34)$ constantă dependentă de geometria reactorului $C_0 \simeq 1$; $V_D \simeq 0{,}33$ m/s ε se calculează rezolvînd sistemul
5	[42]	$\varepsilon = 0{,}0265\, v_s^{0,82}$	$v_s \geqslant 2$, cm/s $H/D \simeq 20$		pentru soluţii de CMC
6	[43]	$\varepsilon = v_s/(Co + v_{rd})$ $v_{rd} = V_G - V_L$	$H/D \simeq 20$ pentru medii conţinînd *Candida intermedia*		$C_0 \simeq 1$ rezultatele sînt valabile pentru zona ascendentă din BRPFLC
7	[44]	$\frac{v_G}{\varepsilon} = 0{,}24 + 1{,}35(v_G + v)^{0,93}$	$v_r > 0{,}3$, m/s	$0{,}07 \leqslant v_G \leqslant 3{,}5$, m/s	corelaţiile sînt valabile pentru BRPFLE
		$v_G - v_r = 0{,}24 + 4\, \varepsilon^{1,72}$	$v_r \leqslant 0{,}3$, m/s	$0 \leqslant v_r \leqslant 2{,}7$, m/s	
8	[10]	$\varepsilon = v_G/[C(v_r + v_G) + v_{b,\infty}]$ $v_G = v_{G_0} \frac{P_0}{P}$ $P = P_0 - \rho_L g z -$ $- P_0 \alpha_{G_0} \ln\left[1 - \frac{\rho_L g z}{P_0}\right]$	$H/D \in [20, 50]$		$C \simeq 1{,}07$ pentru zona ascendentă P_0 = presiunea la baza reactorului $v_{b,\infty}$ = viteza terminală a bulei
9	[18]	$\varepsilon = 0{,}047\, v_s^{0,59}$	$0{,}003 \leqslant v_s \leqslant 0{,}5$, m/s $H/D \simeq 50$ apă de robinet soluţie 7,9% Na_2SO_4 soluţie 23,7% glicerină	aer, Co_2, freon	A — secţiune dreptunghiulară a zonei ascendente — distribuitoare diferite
		$\varepsilon = 0{,}046\, v_s^{0,54}$		He	

Din datele experimentale prezentate de aceşti autori, se desprinde concluzia că fracţia de goluri depinde de:

— proprietăţile fizice ale fazei lichide;
— proprietăţile fizice ale fazei gazoase;
— interacţiunea dintre cele două faze (pur fizică sau fizico-chimică);
— geometria BRPFL;
— distribuitorul de gaz.

În tabelul 1, sînt prezentate o parte din corelaţiile propuse în literatură pentru calculul fracţiei de goluri, împreună cu domeniile lor de valabilitate. Cîteva din acestea sînt semiempirice [10, 27], restul fiind obţinute prin regresie din date experimentale. Pentru calculul fracţiei de goluri, Verlaan [5] foloseşte un procedeu iterativ care ţine seama de interdependenţa dintre aceasta şi viteza de recirculare a fazei lichide. Blenke [25] observă că fracţia de goluri depinde de raportul dintre diametrul tubului interior şi al celui exterior, (fig. 7), pentru aceeaşi viteză superficială a fazei gazoase, valoarea sa fiind maximă pentru raportul cel mai mic. Fracţia de goluri este dependentă de debitul şi de proprietăţile fizice ale fazei gazoase, distingîndu-se două zone; în prima, dependenţa este liniară, în a doua, exponenţială (fig. 8) [4]. Tot Blenke [4] a determinat experimental şi dependenţa dintre fracţia de goluri din zona de recirculare şi cea globală ($\varepsilon_r = 0.916\ \varepsilon$), valabilă indiferent de geometria BRPFLC.

Merchuk şi Stein [27] au observat că fracţia de goluri se modifică pe înălţimea zonei ascendente din BRPFLE, crescînd monoton către partea superioară a bioreactorului. Dacă, însă, în zona de recirculare apar rezistenţe hidraulice care afectează viteza fazei lichide, fracţia de goluri prezintă un maxim, după care scade către zona de separare. Poziţia acestui maxim depinde de valoarea rezistenţei hidraulice, el apropiindu-se de baza zonei ascendente pe măsură ce rezistenţa se măreşte. Fenomenul este explicat prin inducerea unei circulaţii locale în faza lichidă, care produce mărirea frecvenţei coalescenţelor, deci micşorarea fracţiei de goluri. Merchuk [18] observă că, în cazul în care, într-un BRPFL faza recirculată nu este liberă de aer, fracţia de goluri din zona de recirculare provoacă o scădere a vitezei de recirculare a fazei lichide, deoarece scade forţa motoare a procesului (diferenţa de densităţi între zonele de amestecare şi de recirculare). Pe măsură ce viteza de recirculare scade, fracţia de goluri din ambele zone tinde să crească, din motivele expuse anterior. Acelaşi autor notează că efectul diferitelor substanţe dizolvate în apă (care formează baza mediului biologic din BRPFL) asupra valorii fracţiei de goluri este neglijabil, spre deosebire de coloanele cu barbotare, fapt explicabil dacă se ţine seama de atenuarea pe care viteza fazei lichide o produce asupra

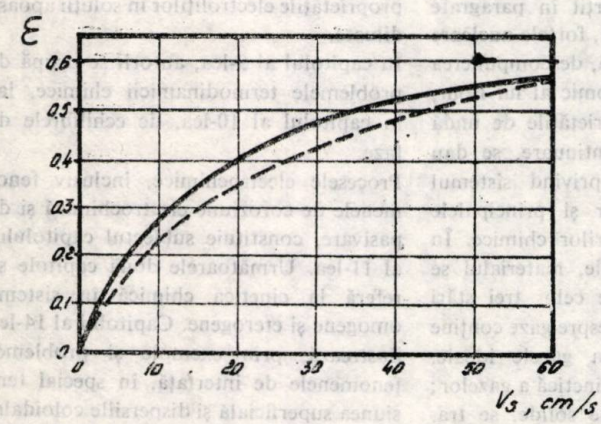


Fig. 7. Dependenţa fracţiei de goluri de raportul H/D:
$1 - D_i/D = 0{,}59$; $2 - D_i/D = 0{,}67$.

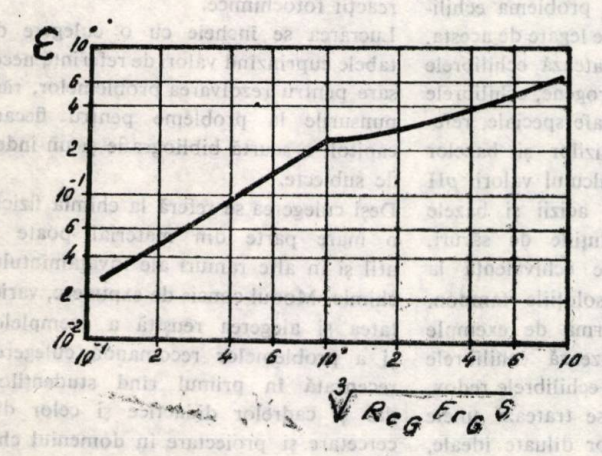


Fig. 8. Dependenţa fracţiei de goluri de parametrii de operare şi de proprietăţile fizice ale fazei gazoase.

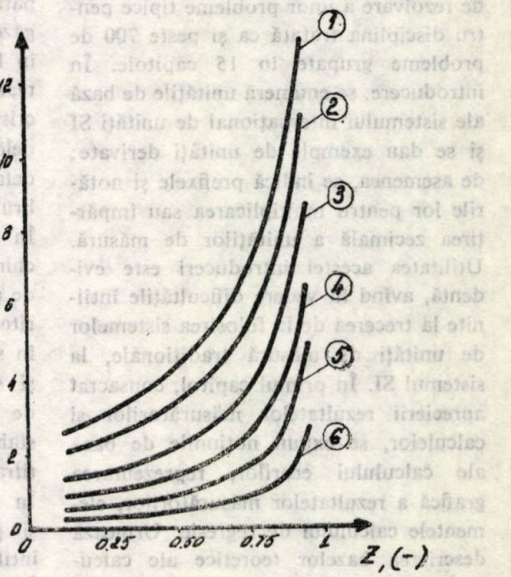


Fig. 9. Dependenţa fracţiei de goluri de înălţimea zonei ascendente:
viteza de recirculare a fazei lichide are valorile, m/s:
1—1.6; *2*—1.42; *3*—1.2; *4*—1; *5*—0.82; *6*—0.59.

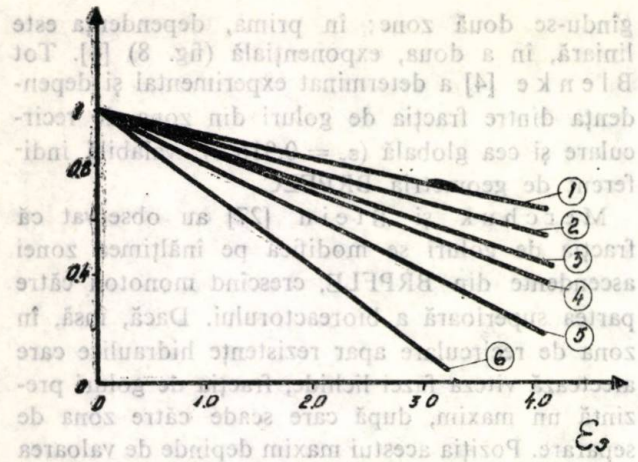


Fig. 10. Influenţa fracţiei volumice a solidului asupra fracţiei de goluri în BRPFLE:
viteza superficială a fazei gazoase are valorile, m/s 10^2: *1* — 17,2; *2* — 9,9; *3* — 3,8; *4* — 0,21; *5* — 0,11; *6* — 0,05

fenomenelor de coalescenţă/scindare. Verlaan [5] observă o variaţie asemănătoare a fracţiei de goluri cu poziţia în lungul zonei ascendente, efect pus pe seama expandării stratului de bule către partea superioară a bioreactorului, datorită presiunii hidrostatice reduse. Rezultatele obţinute în cazul operării sub vacuum a BRPFLE demonstrează valabilitatea acestei ipoteze (fig. 9) [10].

Tot Verlaan [20] studiază modificările pe care le determină asupra fracţiei de goluri introducerea unor particule solide în BRPFLE. Pe măsură ce volumul ocupat de solid creşte, fracţia de goluri a fazei gazoase se micşorează, pentru acelaşi debit volumetric de aer, scăderea fiind mai accentuată pentru valori mici ale acestuia (fig. 10).

Partea a II-a a articolului va apare în Rev. Chim. nr. 2, 1989

Intrat în redacţie: 6.X.1988

recenzii

O. REGEN şi G. BRANDES:, Aufgabensammlung zur physikalischen Chemie. **Culegere de probleme de chimie fizică.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986, 284 pag.

Importanţa aprofundării şi fixării cunoştinţelor teoretice prin exerciţii, analiza exemplelor caracteristice şi rezolvarea problemelor este bine cunoscută. Acestui scop îi serveşte lucrarea recenzată, aprobată în R.D.G. ca manual pentru învăţămîntul superior de specialitate. Culegerea cuprinde peste 200 de exemple de rezolvare a unor probleme tipice pentru disciplina tratată ca şi peste 700 de probleme grupate în 15 capitole. În introducere, se enumeră unităţile de bază ale sistemului internaţional de unităţi SI şi se dau exemple de unităţi derivate; de asemenea, se indică prefixele şi notările lor pentru multiplicarea sau împărţirea zecimală a unităţilor de măsură. Utilitatea acestei introduceri este evidentă, avînd în vedere dificultăţile întîlnite la trecerea de la folosirea sistemelor de unităţi de măsură tradiţionale, la sistemul SI. În primul capitol, consacrat aprecierii rezultatelor măsurătorilor şi calculelor, se expun noţiunile de bază ale calculului erorilor, reprezentarea grafică a rezultatelor măsurătorilor, elementele calculului de regresie. Urmează descrierea bazelor teoretice ale calculelor chimice, şi anume, stoichiometria, noţiunea de concentraţie şi modurile de exprimare a acesteia, calculele privind diluarea şi amestecarea soluţiilor. Capitolul al 3-lea se referă la structura atomului şi este împărţit în paragrafe privind defectul de masă, forţele nucleare şi masa atomică relativă, descompunerea radioactivă, modelul atomic al lui Bohr, spectrele atomice, proprietăţile de undă ale electronului. În continuare, se dau exemple şi probleme privind sistemul periodic al elementelor şi principalele caracteristici ale legăturilor chimice. În următoarele trei capitole, materialul se referă la caracteristicile celor trei stări de agregare: capitolul despre gaze conţine paragrafe referitoare la gazele ideale, gazele reale şi la teoria cinetică a gazelor; în legătură cu corpurile solide, se tratează caracteristicile substanţelor ionice cristaline; urmează proprietăţile lichidelor şi caracterizarea soluţiilor. În mod detaliat, se exemplifică problema echilibrului chimic şi calculele legate de acesta. În acest capitol, se tratează echilibrele chimice omogene şi eterogene, echilibrele de protoliză, cu paragrafe speciale, referitoare la reacţiile acizilor şi bazelor în soluţii apoase, la calculul valorii *p*H şi se tratează separat acizii şi bazele de diferite tipuri, soluţiile de săruri, stabilirea punctului de echivalenţă la titrare, indicatorii şi soluţiile tampon. În continuare, sub formă de exemple şi probleme, se analizează echilibrele întîlnite în complecşi şi echilibrele redox. În capitolul al 8-lea, se tratează unele proprietăţi ale soluţiilor diluate ideale, cum ar fi presiunea osmotică, scăderea tensiunii de vapori a solventului asupra soluţiilor, ebulioscopia şi crioscopia, proprietăţile electroliţilor în soluţii apoase diluate.

În capitolul al 9-lea, autorii se ocupă de problemele termodinamicii chimice, iar în capitolul al 10-lea, de echilibrele de faze.

Procesele electrochimice, inclusiv fenomenele de coroziune electrochimică şi de pasivare, constituie subiectul capitolului al 11-lea. Următoarele două capitole se referă la cinetica chimică în sisteme omogene şi eterogene. Capitolul al 14-lea ilustrează, prin exemple şi probleme, fenomenele de interfaţă, în special tensiunea superficială şi dispersiile coloidale. În capitolul al 15-lea denumit „Procese fotochimice", se dau exemple privind absorbţia luminii şi unele tipuri de reacţii fotochimice.

Lucrarea se încheie cu o culegere de tabele cuprinzînd valori de referinţă necesare pentru rezolvarea problemelor, răspunsurile la probleme pentru fiecare capitol, o scurtă bibliografie şi un index de subiecte.

Deşi culegerea se referă la chimia fizică, o mare parte din material poate fi util şi în alte ramuri ale învăţămîntului chimic. Modul concis de expunere, varietatea şi alegerea reuşită a exemplelor şi a problemelor recomandă culegerea recenzată în primul rînd studenţilor, dar şi cadrelor didactice şi celor din cercetare şi proiectare în domeniul chimiei.

TAMARA AMBRUS

COSTICĂ STRĂTULĂ

Calculul coeficientului optim de reflux

C.Z.: 66,048.37

Lucrarea prezintă unele aspecte privind coeficientul optim de reflux c_{opt}. Deşi în cazurile obişnuite de fracţionare valoarea acestuia este cuprinsă între 1,3—1,7, s-a constatat că, în anumite cazuri, care necesită raţii minime de reflux, foarte mici, valorile depăşesc mult aceste limite. Din acest motiv, pe baza datelor şi a relaţiilor din literatură, s-au dedus două noi relaţii pentru calculul coeficientului optim de reflux, care acoperă toate cazurile posibile de fracţionare.

The paper presents some aspects regarding the optimal reflux coefficient c_{opt}. Although in the ordinary fractionation instances, its value is of 1.3—1.7, in certain cases needing very low reflux ratios, the values are much beyond this range. That is why, starting from the literature data, two new relations for the calculation of the optimal reflux coefficient covering all the possible fractionation cases have been deduced.

В работе представлены некоторые аспекты относительно оптимального коэффициента орошения c_{opt}. Несмотря на то, что в обычных случаях фракционирования его значение находится в пределах 1,3—1,7, было установлено, что в некоторых случаях, когда необходимы очень малые минимальные значения флегмового числа, значения коэффициента далеко выходят за эти пределы. По этой причине, на основе данных и соотношений, приведенных в литературе, выведены два новых соотношения для расчета оптимального коэффициента орошения, которые покрывают все возможные случаи фракционирования.

În proiectarea coloanelor de fracţionare, coeficientul de reflux, c definit ca raportul dintre raţia reală de reflux R şi raţia minimă R_{min} ($c = R/R_{min}$), are o însemnătate deosebită. Valorile mai mari sau mai mici ale acestui coeficient pot conduce la o proiectare mai mult sau mai puţin economică. Din acest motiv, pentru fiecare amestec supus separării prin fracţionare există un coeficient optim de reflux c_{opt} cu valori cuprinse între 1,1 şi 1,5.

În literatură, există unele studii care au condus la diverse relaţii cantitative pentru calculul coeficientului optim de reflux sau la unele indicaţii precise privind limitele optime ale acestuia în funcţie de unele proprietăţi fizice ale sistemului, de condiţiile de separare impuse şi de parametrii de operare. Astfel, studiul lui W o i n a r o s c h y [7] a condus la relaţia:

$$c_{opt} = \frac{R_{opt}}{R_{min}} = 1 + 0{,}192\left(\frac{N_{min}}{R_{min}}\right)^{0,5} \qquad (1)$$

iar studiul lui Molocanov şi colaboratorii [4], la relaţia:

$$c_{opt} = \frac{R_{opt}}{R_{min}} = 1{,}35 + \frac{0{,}35}{R_{min}}, \qquad (2)$$

unde R_{opt} reprezintă raţia optimă de reflux, iar N_{min} — numărul minim de talere.

Studiile lui van W i n k l e şi T o d d [6] au condus la stabilirea unui grafic pentru citirea coeficientului optim de reflux. F r a n k [2], analizînd influenţa nivelului de temperatură la care operează coloana, a ajuns la concluzia că aceasta influenţează major atît cheltuielile de operare (energetice), cît şi pe cele de investiţie. Pe baza rezultatelor obţinutel el recomandă următoarele valori pentru coeficientu, optim de reflux:

— pentru coloane unde condensarea se realizează la temperaturi foarte scăzute ($t < -101°C$), $c_{opt} = 1{,}05...1{,}10$;

— pentru coloane unde condensarea se realizează la temperaturi mai ridicate, dar cu ajutorul agenţilor frigorifici, $c_{opt} = 1{,}1...1{,}2$;

— pentru coloana unde condensarea se realizează cu apă de reciclu sau aer, $c_{opt} = 1{,}2...1{,}3$.

Folosirea unor coeficienţi de reflux atît de mici la fracţionarea amestecurilor multicomponente necesită, însă, un calcul extrem de riguros al raţiei minime de reflux. Cum acest calcul este laborios,

Conf. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petroliere.

iar datele de echilibru lichid—vapori utilizate în calcul pot prezenta erori de cel puțin 5%, folosirea coeficienților de reflux indicați de Frank prezintă un anumit risc, deoarece este posibil ca erorile din datele de echilibru să influențeze valoarea rației minime de reflux în așa fel, încît coeficienții de reflux indicați de Frank să compenseze total sau parțial eroarea din rația minimă și, deci, rația reală de reflux ar corespunde în realitate rației minime corecte sau unei valori mai mici decît aceasta.

Întrucît între necesarul de talere teoretice N și rația de reflux R există o corelație bine definită (fig. 1), rezultă că unei rații optime de reflux îi corespunde întotdeauna un număr optim de talere (N_{opt}). De aceea, unii autori au prezentat corelații analitice sau grafice și pentru calculul numărului optim de talere. În acest sens, se menționează relația (3) a lui Molocanov [4]:

$$\frac{N_{opt}}{N_{min}} = 1{,}70 - \frac{0{,}70}{N_{min}} \qquad (3)$$

și corelația grafică a lui van Winkle și Todd [6].

Deși valorile coeficientului de reflux din relațiile (1) și (2) corespund celor mai multe dintre cazurile de fracționare, există și unele situații cînd se folosesc coeficienți de reflux mult mai mari. Aceste situații se pot întîlni în următoarele două cazuri:

1. Cazul fracționărilor în vid care necesită un număr limitat de talere teoretice, respectiv de talere reale, ca urmare a limitei impuse pentru presiunea din baza coloanei, datorită pericolului de descompunere termică a produsului și a cocsării refierbătorului și a talerelor din secția inferioară, a polimerizării etc.

2. Cazul fracționării amestecurilor cu volatilități relative foarte mari ale componenților-cheie și rații minime foarte mici.

În cazul 1) presiunea din baza coloanei de fracționare reprezintă o condiție restrictivă de operare a acesteia. Întrucît puterea de separare a unei coloane se obține prin diferite combinații între rația de reflux și numărul de talere, este normal ca dimensionarea tehnologică a coloanei și calculul hidraulic al talerului să se efectueze în așa fel încît să conducă

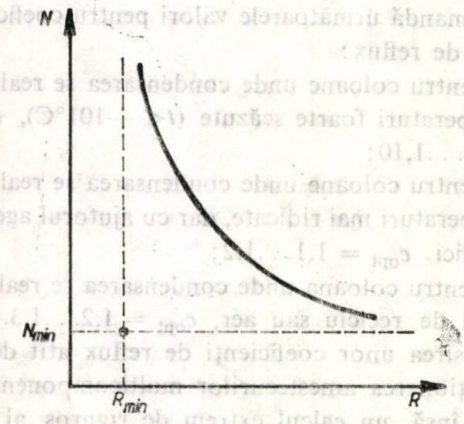


Fig. 1. Variația necesarului de talere teoretice cu rația de reflux.

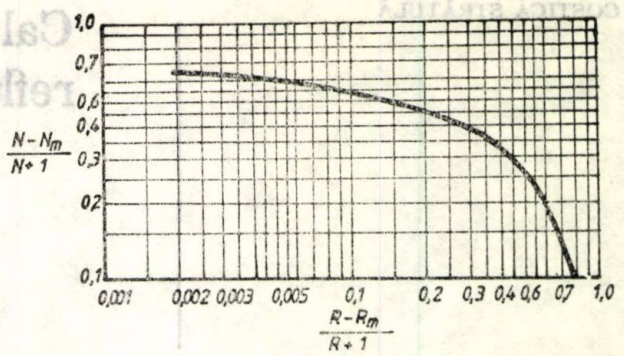


Fig. 2. Curba lui Gilliland [3, 5] de corelare a necesarului de talere teoretice N cu rația de reflux R.

la un număr redus de talere și la o pierdere mică de presiune pe acesta. Cum pierderea de presiune pe taler este limitată la valori de minim 2—3 mbar pentru talere consacrate, reducerea presiunii din baza coloanei se rezumă la reducerea numărului de talere teoretice N, respectiv a numărului de talere practice N_r simultan cu creșterea rației reale de reflux, respectiv a coeficientului de reflux. Acest procedeu este cu atît mai interesant economic cu cît debitul produsului de vîrf D, mai concret raportul D/F este mai mic, unde F reprezintă debitul fluxului de alimentare.

Mai mult, pentru o valoare fixată a numărului de talere reale N_r, necesarul de talere teoretice ales va fi cu atît mai mic cu cît eficacitatea medie a talerelor este mai mică. Acest lucru este posibil, pentru o separare impusă, numai prin creșterea rației de reflux R, respectiv a coeficientului de reflux c (fig. 1), deși ar mai fi soluția fracționării în două coloane succesive care necesită investiții mult mai mari.

Cazul 2) se referă la fracționarea amestecurilor care implică rații minime de reflux foarte mici, de exemplu $R_{min}<0{,}1$. Aceste situații, deși nu sînt frecvente, apar uneori în cazul unor procese industriale (exemplele 1 și 2).

Dacă se ia în considerație curba lui Gilliland [3, 5] pentru calculul numărului de talere teoretice N (fig. 2), rezultă că raportul:

$$Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1} \qquad (4)$$

este o funcție de raportul:

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1} \qquad (5)$$

Întrucît $R = cR_{min}$, raportul X din ecuația (5) devine:

$$X = \frac{cR_{min} - R_{min}}{cR_{min} + 1} = \frac{R_{min}(c-1)}{cR_{min} + 1} \qquad (6)$$

Se observă că pentru valori mici ale rației minime de reflux ($R_{min}<0{,}1$) și ale coeficientului de reflux, raportul X din ecuația (6) tinde spre valori mici, adică spre extremitatea din stînga a curbei lui Gilliland. Or, după cum se știe, punctul extrem din stînga curbei lui Gilliland reprezintă condiția-limită de funcționare a coloanei de fracționare la reflux

minim cînd $R = R_{min}$ şi $N = \infty$. De asemenea, tot din curba lui Gilliland rezultă că în domeniul $X \leqslant 0{,}1$, raportul Y variază foarte puţin cu X. De exemplu, cînd X creşte de la 0,02 la 0,06 (deci de trei ori), respectiv c creşte de la 1,2 la 1,7 cînd $R_{min} = 0{,}1$ (deci cu 41%) sau de la 1,4 la 2,3 cînd $R_{min} = 0{,}05$ (deci cu 64%), Y scade de la 0,66 la 0,60, deci cu numai 9%. Aşadar, pentru a se ajunge la o valoare mai mare a raportului X care să influenţeze semnificativ pe Y, coeficientul de reflux c va fi cu atît mai mare cu cît raţia minimă va fi mai mică (pentru $X = 0{,}06$, $c = 1{,}7$ pentru $R_{min} = 0{,}1$ şi $c = 2{,}3$ pentru $R_{min} = 0{,}05$). De aceea, pentru a ne îndepărta de extremitatea din stînga a curbei lui Gilliland şi a ne plasa într-un domeniu optim al raportului X, în cazul fracţionării sistemelor care necesită valori mici ale raţiei de reflux, se măreşte coeficientul de reflux c la valori mult mai mari decît cele recomandate în cazurile obişnuite de fracţionare. Acest lucru reiese clar din cele două exemple.

Exemplul 1. În cazul coloanei de separare a apei de trietilenglicol (TEG) din cadrul unei instalaţii de uscare a gazelor naturale prin absorbţie în TEG, s-au înregistrat următoarele date:

— concentraţia apei în alimentare $x_f = 0{,}265$ fr. mol. apă;

— concentraţia apei în produsul de vîrf $x_d = 0{,}999$ fr. mol. apă;

— concentraţia apei în produsul de bază $x_b = 0{,}112$ fr. mol. apă.

Fiind vorba de un amestec binar, raţia minimă de reflux se calculează cu relaţia (7):

$$R_{min} = \frac{x_d - y_f}{y_f - x_f} \tag{7}$$

unde y_f reprezintă fracţia molară a apei în faza vapori la echilibru cu faza lichidă de concentraţie x_f[5]. Valoarea concentraţiei y_f se citeşte din curba de echilibru lichid—vapori a binarului apă—TEG. Din datele din literatură [8], pentru $x_f = 0{,}265$ rezultă $y_f = 0{,}991$. Atunci, din ecuaţia (7):

$$R_{min} = \frac{0{,}999 - 0{,}991}{0{,}991 - 0{,}265} = 0{,}011.$$

Calculînd coeficientul optim de reflux cu relaţiile din literatură rezultă:

— din relaţia (1):

$$c_{opt} = 1 + 0{,}192\left(\frac{1{,}8^*}{0{,}011}\right)^{0{,}5} = 3{,}45$$

— din relaţia (2):

$$c_{opt} = 1{,}35 + \frac{0{,}35}{0{,}011} = 33{,}1.$$

Exemplul 2. În cazul coloanei de separare a dimetiltereftalatului (DMT) de reziduu din cadrul instalaţiei de fabricare a DMT, se cunosc următoarele date (tabelul 1):

Tabelul 1

DATE PRIVIND COLOANA DE SEPARARE A DMT

Nr. crt.	Component	α_i/g	x_{fi}, fr. mol.	x_{di}, fr. mol.	x_{bi}, fr. mol.
1	EMAT *	31,67	0,019	0,02	0
2	DMO **	19,83	0,009	0,009	0
3	DMT	16,67	0,915	0,969	0,047
4	Reziduu	1,00	0,057	0,002	0,953
	Total		1,000	1,000	1,000

* Esterul metilic al acidului aldehidtereftalic.
** Dimetilacetoftalat.

x_{di} — fracţiile molare ale componenţilor în produsul de vîrf;

x_{bi} — fracţiile molare ale componenţilor în produsul de bază;

x_{fi} — fracţiile molare ale componenţilor în fluxul de alimentare;

α_i/g — volatilităţile relative ale componenţilor faţă de reziduu.

Numărul minim de talere se calculează cu relaţia lui Fenske [5]:

$$N_{min} = \frac{\lg \frac{x_{d_3}}{x_{d_4}} - \lg \frac{x_{b_3}}{x_{b_4}}}{\lg \alpha^3/_4} \tag{8}$$

Atunci;

$$N_{min} = \frac{\lg \frac{0{,}969}{0{,}002} - \lg \frac{0{,}047}{0{,}953}}{\lg 16{,}67} = 3{,}2.$$

Raţia minimă de reflux s-a calculat cu relaţiile lui Underwood [5]:

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i/4\, x_{fi}}{\alpha_i/4 - \theta} = 1 - q \tag{9}$$

$$\sum_{i=1}^{c} \frac{\alpha_i/4\, x_{di}}{\alpha_i/4 - \theta} = 1 + R_{min} \tag{10}$$

unde q reprezintă un parametru ce caracterizează condiţia termică a alimentării (în cazul de faţă $q = 1$), iar θ — un parametru care are valori cuprinse între 1 şi $\alpha^3/_4 = 16{,}67$. Calculul decurge astfel: din ecuaţia (9), prin încercări succesive sau prin metoda Newton-Raphson, se calculează θ (a rezultat $\theta = 1{,}0566$) care se introduce în ecuaţia (10), din care rezultă $R_{min} = 0{,}0294$.

Calculînd coeficientul optim de reflux rezultă:

— din relaţia (1):

$$c_{opt} = 1 + 0{,}192\left(\frac{3{,}2}{0{,}0294}\right)^{0{,}5} = 3$$

— din relaţia (2):

$$c_{opt} = 1{,}35 + \frac{0{,}35}{0{,}0294} = 13{,}2.$$

* Valoarea $N_{min} = 1{,}8$ s-a calculat din relaţia lui Fenske pe baza unei volatilităţi relative medii.

Se observă că, în ambele cazuri, prin cele două relații se obțin valori extrem de diferite pentru coeficientul optim de reflux. Deși anumite diferențe se pot justifica prin faptul că cele două relații au fost publicate în perioade diferite (conjuncturi economice diferite) și de autori din țări diferite, respectiv în condiții economice diferite, care au ținut seamă de evoluția în timp a costului energiei și a oțelului prelucrat, diferența de mai sus nu are nici o justificare economică. Ea trebuie căutată numai în forma de relație, respectiv în parametrii corelați.

Relația lui Molocanov conține numai rația minimă de reflux și se bazează pe condiția că valoarea optimă a abscisei X din graficul lui Gilliland este 0,26 adică:

$$X_{opt} = (R_{opt} - R_{min})/(R_{opt} + 1) = 0,26$$

din care rezultă R_{opt}, respectiv $c_{opt} = R_{opt}/R_{min}$ din ecuația (2).

Relația lui Woinaroschy conține în forma simplificată atît R_{min}, cît și N_{min} (în forma inițială ecuația conține mai mulți parametri). Din acest motiv, ea reflectă mai bine realitatea, deoarece puterea de separare a unei coloane de fracționare se poate obține prin diferite combinații între rația de reflux și numărul de talere, iar R_{min} și N_{min} reprezintă valorile-limită ale acestor parametri (fig. 1).

Analizînd un număr mai mare de cazuri de fracționare (tabelul 2) se observă că chiar la fracționarea unor sisteme obișnuite (cazurile 1 . . . 12), conform relației (1) și studiului lui van Winkle și Todd nu există o valoare X_{opt} constantă și egală cu 0,26 pe baza căreia s-a dedus relația (2); această valoare variază pe un domeniu larg, de la 0,18 la 0,38 (deci, de la simplu la dublu), iar în cazul general, care include și fracționările care necesită rații foarte mici de reflux (cazurile 13 și 14), mărimea X_{opt} poate varia pe un domeniu mult mai mare, de exemplu între 0,026 (valoare de 10 ori mai mică decît cea luată în calcul de Molocanov) și 0,38. Din acest motiv, pentru cazurile mai deosebite de fracționare, care necesită valori foarte mici pentru rația de reflux, relațiile (1) și (2) conduc la valori mult diferite ale coeficientului optim de reflux; relația (1) la valori ceva mai mici decît cele reale (după cum se va vedea), iar relația (2) la valori exagerat de mari. O concordanță bună se poate obține în domeniul $R_{min} > 0,5$.

Dacă se revine la curba din figura 1, coeficientul optim de reflux, respectiv refluxul optim fixează un punct optim M (fig. 3) pe curba $N = f(R)$. Tangenta dreptei PM din figura 3 va fi dată de raportul:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{N_{opt} - N_{min}}{R_{opt} - R_{min}} \qquad (11)$$

Analizînd exemplele 1. . .12 din tabelul 2, pe baza valorilor coeficientului c_{opt} obținute din relația (1) rezultă că panta dreptei PM variază între 8 și 13, cele mai multe valori (9 valori) fiind cuprinse între

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENȚILOR OPTIMI DE REFLUX PENTRU DIFERITE SISTEME

Nr. crt.**	α*	R_{min}	N_{min}	c_{opt}			$X = (R - R_{min})/(R + 1)$		
				[6]	[7]	[4]	[6]	[7]	[4]
1	2,04	2,805	8,26	1,30	1,33	1,47	0,181	0,195	0,26
2	2,09	1,378	6,80	1,30	1,43	1,60	0,126	0,198	0,26
3	1,30	4,02	22,7	1,50	1,45	1,44	0,286	0,267	0,26
4	1,30	4,36	35,4	1,60	1,55	1,43	0,328	0,305	0,26
5	1,30	4,44	53,2	1,70	1,67	1,43	0,363	0,352	0,26
6	2,77	0,98	9,0	1,31	1,58	1,71	0,131	0,229	0,26
7	2,05	1,78	19,0	1,60	1,63	1,55	0,278	0,286	0,26
8	1,11	5,85	56,9	1,60	1,60	1,41	0,338	0,338	0,26
9	1,20	5,82	32,3	1,50	1,45	1,41	0,299	0,278	0,26
10	1,12	9,09	50,0	1,50	1,45	1,39	0,311	0,288	0,26
11	1,16	7,00	38,7	1,50	1,45	1,40	0,304	0,283	0,26
12	1,16	7,58	60,3	1,70	1,54	1,40	0,382	0,323	0,26
13	146,0	0,011	1,8	—	3,45	33,1	—	0,0259	0,26
14	16,67	0,0294	3,2	—	3,00	13,2	—	0,054	0,26

* Volatilitatea relativă a amestecului binar, respectiv a binarului cheie ușor — cheie greu.
** Cazurile 1—12 sînt luate din lucrarea [6], iar 13 și 14 din exemplele 1 și 2.

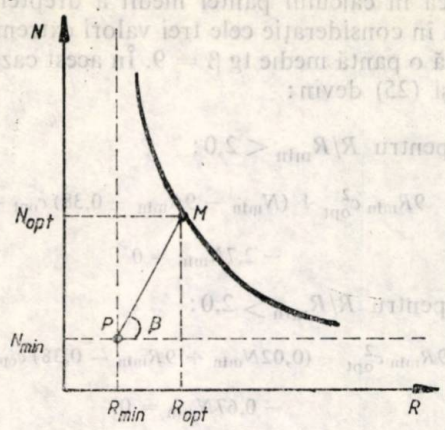


Fig. 3. Poziţia punctului optim pe curba de corelare $N = f(R)$.

8 şi 11. În acest caz, pentru cele 12 exemple, rezultă o pantă medie aritmetică egală cu 10.

Curba din figura 3 reprezintă o hiperbolă echilaterală, care are ca asimptote R_{min} şi N_{min}.

Ecuaţia cea mai simplă pentru această hiperbolă este $N.R = C$ (constantă). Cu toate acestea, dacă în locul mărimilor R şi N se utilizează rapoartele N/N_{min} şi R/R_{min}, atunci produsul $(N/N_{min})(R/R_{min})$ conduce într-adevăr la valori aproape constante, iar extremele noii hiperbole vor tinde la $N/N_{min} = 1$ şi $R/R_{min} = 1$.

Datele din literatură [1, 5] arată că, în domeniul $1{,}0 < R/R_{min} < 2{,}0$ considerat a fi optim pentru cele mai multe cazuri de fracţionare, valorile produsului $(N/N_{min})(R/R_{min})$ sînt aproximativ constante, iar în domeniul $R/R_{min} > 2{,}0$, valorile produsului cresc aproximativ liniar cu raportul R/R_{min}. Pe baza acestor date, E d u l j e e [1] a stabilit următoarele relaţii de calcul:

— în domeniul $1{,}1 < R/R_{min} < 2{,}0$

$$(N/N_{min})(R/R_{min}) = 2{,}71 + 0{,}38(R/R_{min})(1/N_{min}) \quad (12)$$

din care:

$$N = 2{,}71(R_{min}/R)\,N_{min} + 0{,}38 \quad (13)$$

sau:

$$N = 2{,}71N_{min}/c + 0{,}38 \quad (14)$$

unde c reprezintă coeficientul de reflux egal cu R/R_{min}.

— în domeniul $R/R_{min} > 2{,}0$

$$(N/N_{min})(R/R_{min}) = 0{,}67 + 1{,}02(R/R_{min}) + 0{,}38(R/R_{min})(1/N_{min}) \quad (15)$$

din care:

$$N = [0{,}67(R_{min}/R) + 1{,}02]\,N_{min} + 0{,}38 \quad (16)$$

sau:

$$N = [0{,}67/c + 1{,}02]\,N_{min} + 0{,}38 \quad (17)$$

Dacă se ţine seamă de relaţiile (14) şi (17), care definesc curba din figura 3, şi de relaţia (11), în care panta medie $\operatorname{tg}\beta = 10$, atunci din intersecţia dreptei PM cu curba $N = f(R)$ rezultă:

În domeniul $1{,}1 < R/R_{min} < 2{,}0$

— din relaţia (11):

$$10 = \frac{N_{opt} - N_{min}}{R_{opt} - R_{min}} = \frac{N_{opt} - N_{min}}{R_{min}(c_{opt} - 1)} \quad (18)$$

respectiv:

$$N_{opt} = 10R_{min}(c_{opt} - 1) + N_{min} \quad (19)$$

— din relaţia (14) pentru $c = c_{opt}$:

$$N_{opt} = 2{,}71N_{min}/c_{opt} + 0{,}38. \quad (20)$$

— din egalarea ecuaţiilor (19) şi (20):

$$10R_{min}(c_{opt} - 1) + N_{min} = 2{,}71N_{min}/c_{opt} + 0{,}38 \quad (21)$$

respectiv:

$$10R_{min}\,c_{opt}^2 + (N_{min} - 10R_{min} - 0{,}38)\,c_{opt} - 2{,}71N_{min} = 0 \quad (22)$$

În domeniul $R/R_{min} > 2{,}0$:

— din relaţia (11) rezultă (19);

— din relaţia (17) pentru $c = c_{opt}$:

$$N_{opt} = [0{,}67/c_{opt} + 1{,}02]\,N_{min} + 0{,}38 \quad (23)$$

— din egalarea ecuaţiilor (19) şi (23):

$$10R_{min}(c_{opt} - 1) + N_{min} = [0{,}67/c_{opt} + 1{,}02]\,N_{min} + 0{,}38 = 0 \quad (24)$$

respectiv:

$$10R_{min}\,c_{opt}^2 - (0{,}02N_{min} + 10R_{min} + 0{,}38)\,c_{opt} - 0{,}67N_{min} = 0 \quad (25)$$

Ecuaţiile (22) şi (25) permit calculul coeficientului optim de reflux c_{opt} pentru $c_{opt} < 2{,}0$, respectiv $c_{opt} > 2{,}0$.

Întrucît cele două ecuaţii sînt de gradul 2, pentru c_{opt} se va lua întotdeauna valoarea cu semnificaţie fizică. În continuare se dau cîteva exemple de aplicare a relaţiilor (22) şi (25) în cazul amestecurilor din tabelul 2.

Cazul 1:

$$R_{min} = 2{,}805, \qquad N_{min} = 8{,}26$$

Din relaţia (22):

$$10 \cdot 2{,}805\,c_{opt}^2 + (8{,}26 - 10 \cdot 2{,}805 - 0{,}38)\,c_{opt} - 2{,}71 \cdot 8{,}26 = 0$$

respectiv:

$$28{,}05\,c_{opt}^2 - 20{,}17\,c_{opt} - 22{,}38 = 0,$$

de unde:

$$c_{opt} = \frac{20{,}17 + (20{,}17^2 + 4 \cdot 28{,}05 \cdot 22{,}38)^{0{,}5}}{2 \cdot 28{,}05} =$$

$$= 1{,}32 \text{ faţă de } 1{,}33.$$

Cazul 12:

$$R_{min} = 7{,}58; \qquad N_{min} = 60{,}3$$

Din relația (22):

$$10 \cdot 7{,}58\, c_{opt}^2 + (60{,}3 - 10 \cdot 7{,}58 - 0{,}38)\, c_{opt} - 2{,}71 \cdot 60{,}3 = 0$$

respectiv:

$$75{,}8\, c_{opt}^2 - 15{,}88\, c_{opt} - 163{,}4 = 0$$

de unde:

$$c_{opt} = \frac{15{,}88 + (15{,}88^2 + 4 \cdot 75{,}8 \cdot 163{,}4)^{0{,}5}}{2 \cdot 75{,}8} = 1{,}57 \text{ față de } 1{,}54.$$

Cazul 13:

$$R_{min} = 0{,}011, \qquad N_{min} = 1{,}8$$

Din relația (25):

$$10 \cdot 0{,}011\, c_{opt}^2 - (0{,}02 \cdot 1{,}8 + 10 \cdot 0{,}011 + 0{,}38)\, c_{opt} - 0{,}67 \cdot 1{,}8 = 0$$

respectiv:

$$0{,}11\, c_{opt}^2 - 0{,}526\, c_{opt} - 1{,}206 = 0$$

de unde:

$$c_{opt} = \frac{0{,}526 + (0{,}526^2 + 4 \cdot 0{,}11 \cdot 1{,}209)^{0{,}5}}{2 \cdot 0{,}11} = 6{,}47, \text{ față de } 3{,}45.$$

Cazul 14:

$$R_{min} = 0{,}0294, \qquad N_{min} = 3{,}2$$

Din relația (25):

$$10 \cdot 0{,}0294\, c_{opt}^2 - (0{,}02 \cdot 3{,}2 + 10 \cdot 0{,}0294 + 0{,}38)\, c_{opt} - 0{,}67 \cdot 3{,}2 = 0$$

respectiv:

$$0{,}294 \cdot c_{opt}^2 - 0{,}738\, c_{opt} - 2{,}144 = 0$$

de unde:

$$c_{opt} = \frac{0{,}738 + (0{,}738^2 + 4 \cdot 0{,}294 \cdot 2{,}144)^{0{,}5}}{2 \cdot 0{,}294} = 4{,}2 \text{ față de } 3.$$

Dacă în calculul pantei medii a dreptei PM nu se iau în considerație cele trei valori extreme, atunci rezultă o pantă medie tg $\beta = 9$. În acest caz, relațiile (22) și (25) devin:

— pentru $R/R_{min} < 2{,}0$:

$$9R_{min}\, c_{opt}^2 + (N_{min} - 9R_{min} - 0{,}38)\, c_{opt} - 2{,}7N_{min} = 0 \qquad (26)$$

— pentru $R/R_{min} > 2{,}0$:

$$9R_{min}\, c_{opt}^2 - (0{,}02N_{min} + 9R_{min} - 0{,}38)\, c_{opt} - 0{,}67N_{min} = 0 \qquad (27)$$

Aplicînd aceste relații pentru cazurile 1, 12, 13 și 14 din tabelul 2 rezultă:

— pentru cazul 1, $c_{opt} = 1{,}34$ față de 1,33;

— pentru cazul 12, $c_{opt} = 1{,}60$ față de 1,54;

— pentru cazul 13, $c_{opt} = 6{,}95$ față de 3,45;

— pentru cazul 14, $c_{opt} = 4{,}48$ față de 3,00.

Calculele tehnico-economice efectuate în cazul coloanei de separare a dimetiltereftalatului, pe baza costurilor existente la ora actuală, au arătat un coeficient optim de reflux egal cu 4,5. Ținînd seama de acest rezultat, cît și de concordanța foarte bună dintre relațiile (1) și (26) și (27) în cazul fracționărilor obișnuite, se consideră că noile relații stabilite pentru calculul coeficientului optim de reflux conduc la rezultate bune și acoperă toate cazurile posibile de fracționare.

Bibliografie

1. EDULJEE, H. E. Hydroc. Proc. Petrol. Refiner, **42**, nr. 5, 1963, p. 185.
2. FRANK, O. Chem. Eng., 14, mar. 1977, p. 111.
3. GILLILAND, E. R., Ind. Eng. Chem., 32, 1940 p. 918; 32, 1940, p. 1 220; 32, 1940, p. 1 101.
4. MOLOCANOV, IU. K. ș.a., Him. i tehnol. topliv i masel, 2, 1971, p. 36,
5. STRĂTULĂ, C.,,Fracționarea, principii și metode de calcul", Ed. Tehnică, București, 1986.
6. van WINKLE, M. și TODD, G. W., Chem. Eng., 20, sep. 1971, p. 136.
7. WOINAROSCHY, A. și colab., Rev. Chim., (București), 32 nr. 6, 1981, p. 541.
8. * * *,,Gas Treating Chemicals, Union Carbide Corporation, 1970.

Intrat în redacție: 23.II.1988

VALENTIN DUMITRU
PAUL VASILESCU
DUMITRU BĂDICA

Model matematic şi program de calcul pentru procesul de absorbţie însoţită de reacţie chimică

C.Z.: 66.07:681.5·015

Îndepărtarea dioxidului de carbon reprezintă o etapă importantă în procesul de purificare a gazului brut folosit la sinteza amoniacului. Realizarea unei bune separări a dioxidului de carbon şi obţinerea acestuia la o puritate avansată sînt deziderate care depind de procesul adoptat şi de flexibilitate, respectiv, posibilitatea adaptării regimului de funcţionare a coloanei de absorbţie la variaţiile datelor de intrare. Lucrarea abordează modelarea matematică a procesului de separare a dioxidului de carbon, prin absorbţia în soluţie activată de carbonat de potasiu, şi rezolvarea acestui model cu ajutorul unui calculator personal „hc-85", în condiţiile unor date de intrare variabile. Rezultatele obţinute confirmă valabilitatea modelului pentru dimensionarea tehnologică a coloanei de absorbţie şi simularea procesului de separare, permiţînd analiza şi controlul coloanei, pentru a se obţine efectele impuse.

The carbon dioxide removal is an important stage in the purification of the raw gas used in the ammonia synthesis. The high purity and the complete separation of the carbon dioxide depend on the chosen process and its fexibility, that is on the possibility of adapting the operating conditions in the absorption column to the variation of the input data. This paper deals with the mathematic control of the carbon dioxide separation process by absorption in an activated potassium carbonate solution using a „hc-85" home computer under the conditions of the variation of the input data. The obtained results confirm the validity of the model for the technological dimensioning of the absorption column and for the simulation of the separation process allowing the testing and the control of the column in order to obtain the imposed effects.

Удаление углекислого газа является важным этапом процесса очистки сырого газа, используемого для синтеза аммиака. Осуществление хорошего отделения углекислого газа и его получение с высокой степенью чистоты являются желаемыми условиями, которые зависят от применяемого метода и от гибкости или возможности приспособления режима работы абсорбционной колонны к изменениям входных данных. В работе рассматривается математическое моделирование процесса отделения углекислого газа путем абсорбции активированным раствором карбоната калия и решение этой модели при помощи личной ЭВМ « hc-85 » в условиях переменных входящих данных. Полученные результаты подтверждают применимость модели для технологического расчета абсорбционной колонны и симулирования процесса отделения, что позволяет проводить анализ и контроль колонны с целью получения заданных эффектов.

Dezvoltarea intensă şi diversificată a industriei chimice impune folosirea celor mai avansate metode şi tehnici de cercetare, proiectare şi exploatare a instalaţiilor chimice, din care nu poate lipsi tehnica electronică de calcul.

În proiectarea instalaţiilor chimice industriale, atît în etapa de analiză tehnologică, cît şi în cea de dimensionare tehnologică a utilajelor, calculatorul devine un instrument de bază în luarea de decizii, într-un timp relativ scurt.

Dacă proiectantul doreşte să analizeze posibilitatea adaptării unei coloane de absorbţie la variaţiile condiţiilor de intrare, dimensionării tehnologice a unei coloane de absorbţie sau determinării condiţiilor optime de funcţionare a unui proces de absorbţie însoţită de reacţie chimică, problema este tradusă într-un model matematic al procesului. Acesta, la rîndul său, este descompus în algoritme elementare, care, în final, sînt traduse într-un program de calcul pentru calculatorul electronic [1].

Ing. VALENTIN DUMITRU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.
Dr. ing. PAUL VASILESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. DUMITRU BĂDICA, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

În acest scop s-a elaborat această lucrare, care permite modelarea matematică a separării dioxidului de carbon prin absorbție în soluție activată de carbonat de potasiu, în condițiile unor debite și compoziții variabile ale gazului de alimentare, și rezolvarea acestui model cu ajutorul calculatorului personal „hc-85".

Procedeul tehnologic

Procedeul de absorbție a dioxidului de carbon în soluție activată de K_2CO_3, a cărui schemă este redată în figura 1, se aplică cu rezultate foarte bune la gaze de alimentare cu presiuni ridicate (10—100 bar) și concentrații mari de CO_2 (5—40%), deci la presiuni parțiale mari ale gazului ce se absoarbe.

Îndepărtarea dioxidului de carbon din gazul de alimentare se realizează într-o coloană de absorbție cu fluxuri laterale, ca lichid absorbant și reactant utilizîndu-se o soluție de carbonat de potasiu și dietanolamină (DEA) activată cu un compus anorganic al vanadiului. Gazul brut parcurge straturile de umplutură în contracurent cu soluția absorbantă, care este introdusă la două nivele: în cel inferior, sub formă de soluție semiregenerată și în cel superior, ca soluție total regenerată și răcită. Absorbantul uzat, bogat în gaz acid, este alimentat în regenerator (coloană de desorbție), unde condițiile de operare deplasează echilibrul reacției spre stînga, dioxidul de carbon rezultînd astfel ca produs finit, de puritate avansată, ce poate fi utilizat ca materie primă într-o serie largă de fabricații. Soluția de carbonat-bicarbonat de potasiu ce contactează gazul de sinteză purificat de dioxidul de carbon fiind netoxică pentru catalizatorul de nichel, acest procedeu de separare poate fi utilizat în procesele de metanare și de obținere a amoniacului [2].

Eliminarea dioxidului de carbon din gazele de alimentare prin absorbție în soluție activată de carbonat de potasiu are loc conform următoarei reacții chimice:

$$CO_2 + K_2CO_3 + H_2O \underset{P_m\,;\,T_M}{\overset{P_M\,;\,T_m}{\rightleftharpoons}} 2\,KHCO_3 \qquad (1)$$

(A) (B) bicarbonat de potasiu

Datorită presiunii ridicate și a temperaturii scăzute la care este operată coloana de absorbție, reacția se consideră ca fiind deplasată spre dreapta.

Considerînd reacția chimică suficient de rapidă, în ipotezele teoriei reînnoirii întîmplătoare a lui Danckwerts privind mecanismul transferului de masă interfazic, pentru viteza procesului de absorbție însoțită de reacție chimică, exprimată ca flux molar de dioxid de carbon ce trece prin interfață, se poate utiliza relația:

$$N_A = k_L \cdot C_{A,i} \cdot \sqrt{1 + Ha^2} \qquad (2)$$

în care $\sqrt{1 + Ha^2} = E$ reprezintă factorul de amplificare a absorbției, datorită prezenței reacției chimice, iar $C_{A,i} = H_A \cdot P \cdot y_A$, concentrația dioxidului de carbon la interfață [3].

Modelul matematic

Elaborarea modelului matematic, în scopul reducerii volumului de calcul al programului pentru calculatorul personal, s-a efectuat în următoarele ipoteze simplificatoare, justificate, atît din punctul de vedere al condițiilor de intrare și de operare impuse, cît și de intimitatea procesului:

— reactantul (*B*) prezent în soluția de absorbție este selectiv doar pentru dioxidul de carbon, ceea ce restrînge zona de reacție în filmul de lichid;

— reacția chimică dintre (*A*) și (*B*) este un proces ce decurge cu o viteză de reacție liniară, ipoteză justificată dacă concentrația reactantului (*B*) este mare în raport cu (*A*), cînd concentrația sa poate fi considerată uniformă în masa lichidului, inclusiv stratul limită laminar (în acest caz, cinetica reacției chimice poate fi considerată de ordin pseudo-unu);

— circulația celor două faze în contracurent se consideră că are loc după modelul deplasării totale tip piston;

— se neglijează influența electroliților asupra coeficienților de difuziune și a constantei de echilibru gaz — lichid a lui Henry;

— se consideră rezistențele la transferul de masă în faza gazoasă și la transferul de căldură în faza lichidă neglijabile;

— coloana de absorbție este asimilată cu un reactor gaz—lichid cu umplutură în strat fix;

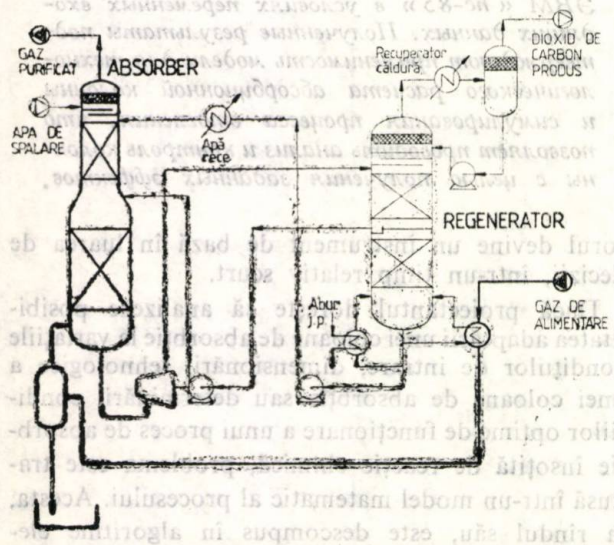
— aria suprafeței de transfer de masă gaz—lichid este egală cu suprafața specifică a umpluturii;

— conținutul de umiditate al gazului se consideră constant în lungul coloanei;

— regimul de lucru este izobar.

Pentru o mai bună structurare a modelului, coloana de absorbție a fost segmentată în trei stadii, redate în figura 2:

— stadiul 1 — nivelul inferior al coloanei, în care are loc absorbția majorității gazului solubil (dioxid de carbon);



1. Schema tehnologică a procedeului de separare a dioxidului de carbon din gaze prin absorbție în soluție activată de carbonat de potasiu.

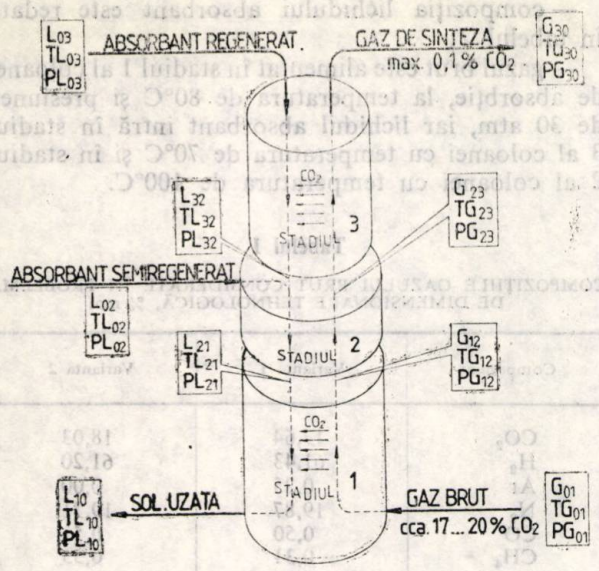


Fig. 2. Modelul adoptat pentru calculul coloanei de absorbție.

— stadiul 2 — nivelul intermediar al coloanei, în care soluția semiregenerată reprezentînd circa 80% din debitul total de lichid absorbant (soluție de carbonat și bicarbonat de potasiu) se amestecă cu soluția provenită din stadiul 3;

— stadiul 3 — nivelul superior al coloanei, în care are loc definitivarea procesului de absorbție pînă la concentrația limită impusă fazei gazoase, de maximum 0,1% CO_2.

Aplicînd ecuațiile de bilanț de materiale, de energie (termic) și de cinetică a transferului de masă pentru faza gazoasă și cea lichidă la nivelul interfeței gaz—lichid pentru un element de umplutură dz și avînd în vedere stoichiometria reacției (1), au fost determinate ecuațiile modelului [4]:

— ecuația pentru calculul diminuării numărului de moli de reactant (A), din faza gazoasă:

$$\frac{dY_A}{dz} = -k_L \cdot E \cdot P \cdot H_A \cdot \frac{A_v \cdot S_c}{G_B} \cdot \frac{Y_A}{1+Y_A}, \text{ kmol } CO_2/\text{kmol inert}/m \quad (3)$$

— ecuația pentru calculul variației debitului molar de gaz:

$$\frac{dG}{dz} = G_B \frac{dY_A}{dz}, \text{ kmol/h/m} \quad (4)$$

— ecuația pentru calculul variației temperaturii gazului:

$$\frac{dT_G}{dz} = \left(\alpha_G (T_L - T_G) A_v \cdot S_c - C_G \cdot T_G \cdot \frac{dG}{dz}\right) \cdot \frac{1}{G \cdot C_G}, \text{ K/m} \quad (5)$$

— ecuația pentru calculul variației temperaturii lichidului:

$$\frac{dT_L}{dz} = \left(\alpha_G (T_L - T_G) A_v \cdot S_c - \Delta H_{RA} \cdot G_B \cdot \frac{dY_A}{dz}\right) \cdot \frac{1}{L \cdot C_L}, \text{ K/m} \quad (6)$$

— ecuațiile pentru calculul variației debitelor molare ale componenților soluției absorbante:

$$K_2CO_3 : dL_1 / dz = dG / dz \quad (7a)$$

$$KHCO_3 : dL_2 / dz = -2dG / dz \quad (7b)$$

$$H_2O : dL_3 / dz = dG / dz \quad (7c)$$

$$\text{Activator: } dL_4 / dz = 0 \quad (7d)$$

Din suma acestora, rezultă variația debitului molar de soluție absorbantă:

$$dL/dz = 0 \quad (7)$$

Programul de calcul

Ecuațiile diferențiale (3) — (7) generează un sistem integrabil numai prin metode numerice. Pentru rezolvarea pe calculatorul personal „hc-85" s-a ales metoda Euler [5], justificată prin următoarele:

— este simplă, comparativ cu metodele iterative, care ar necesita un volum mare de calcul, deci timp excesiv de mare pentru calculatorul personal;

— nu prezintă dificultăți de inițiere, întrucît calculul primului increment necesită numai datele de intrare specificate prin tema de proiectare;

— variația parametrilor în lungul stratului de umplutură este monotonă și, ca atare, reducînd rezonabil pasul de integrare, se poate atinge o precizie satisfăcătoare.

Secvențele programului de calcul, a cărui logigramă este redată în figura 3, sînt următoarele:

— introducerea datelor de intrare, de proiectare;

— calculul bilanțului de materiale, ținînd seama de gradele de separare impuse pentru cele două stadii de absorbție;

— calculul stadiului 1, rezolvînd sistemul de ecuații ale modelului matematic pentru cele m substadii de lungime Δz a umpluturii, redate în figura 4;

— calculul bilanțului de materiale și de căldură al stadiului 2 (substadiul $m+1$), în vederea determinării condițiilor inițiale de intrare în stadiul 3;

— calculul stadiului 3, format din $(n-1)$ substadii;

— verificarea condiției de oprire a programului în două variante: depășirea lungimii totale a straturilor de umplutură în cazul verificării unei coloane existente sau depășirea concentrației impuse în dioxid de carbon a gazelor la ieșirea din coloană, în cazul proiectării unei coloane sau a simulării procesului de absorbție.

Programul de calcul a fost elaborat în limbaj BASIC — Sinclair, compatibil cu calculatorul personal „hc-85" folosit.

Rezultate

Modelul matematic și programul de calcul elaborat s-a utilizat, într-un prim caz, pentru dimensionarea tehnologică a unei coloane de absorbție cu următoarele date de proiectare (de intrare):

— debitul de gaz de alimentare de 6 300 kmol/h;

— compoziția gazului brut în % mol, prezentată în tabelul 1;

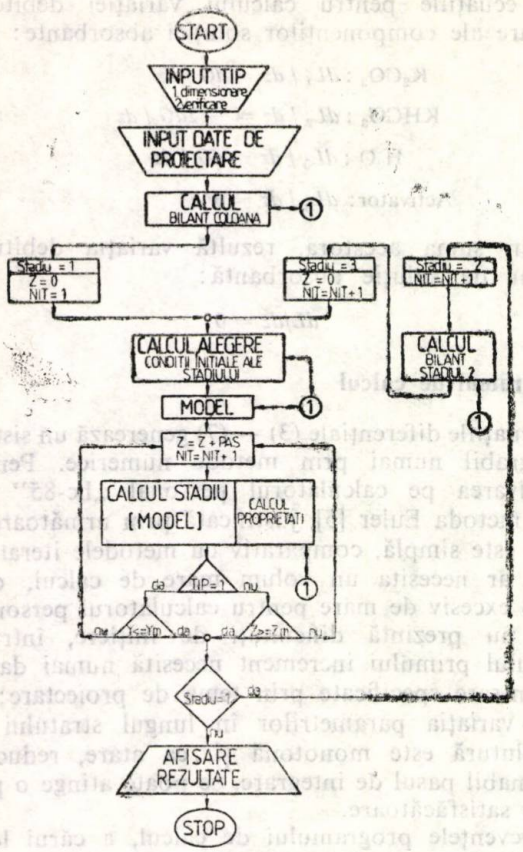


Fig. 3. Logigrama programului de calcul.

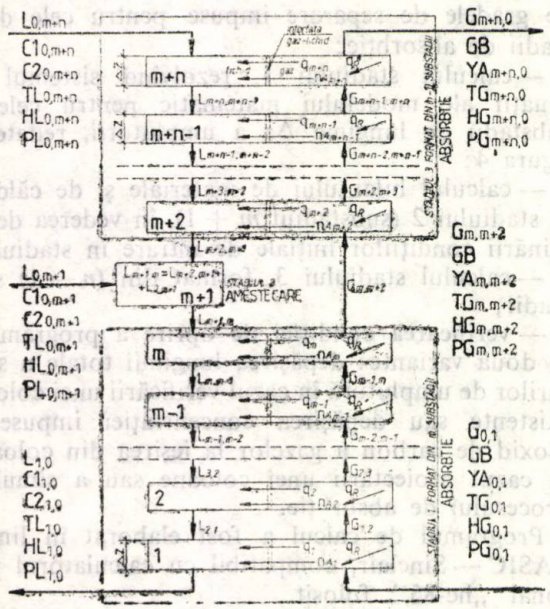


Fig. 4. Reprezentarea fluxurilor între substadiile în care a fost divizată coloana arbitrar.

— compoziţia gazului la ieşirea din coloană de maximum 0,1% CO_2;

— debitul de lichid absorbant se consideră constant în cele două variante ale compoziţiei gazului brut, avînd următoarele valori: 300 000 kg/h soluţie total regenerată şi 1 200 000 kg/h soluţie semiregenerată;

— compoziţia lichidului absorbant este redată în tabelul 2;

— gazul brut este alimentat în stadiul 1 al coloanei de absorbţie, la temperatura de 80°C şi presiunea de 30 atm, iar lichidul absorbant intră în stadiul 3 al coloanei cu temperatura de 70°C şi în stadiul 2 al coloanei cu temperatura de 100°C.

Tabelul 1

COMPOZIŢIILE GAZULUI BRUT CONSIDERATE ÎN PROBLEMA DE DIMENSIONARE TEHNOLOGICĂ, % mol

Component	Varianta 1	Varianta 2
CO_2	17,64	18,03
H_2	61,43	61,20
Ar	0,25	0,00
N_2	19,87	19,71
CO	0,50	0,51
CH_4	0,31	0,55

Tabelul 2

COMPOZIŢIA LICHIDULUI ABSORBANT SEMIREGENERAT ŞI TOTAL REGENERAT, % mol

Lichid	K_2CO_3	$KHCO_3$	H_2O	Activator
Semiregenerat	4,42	3,58	91,66	0,34
Regenerat	4,83	2,77	92,07	0,34

În urma rulării programului de calcul, s-au obţinut pentru coloana de absorbţie următoarele dimensiuni geometrice:

— diametrul coloanei în zona inferioară (stadiul 1) de 3 m şi în zona superioară (stadiul 3) de 2 m;

— înălţimea stratului de umplutură pentru zona inferioară a coloanei de 12 m şi pentru zona superioară a coloanei de 12 m, considerînd umplutura formată din şei Intallox de 38 mm.

În figura 5, s-au reprezentat variaţiile concentraţiei şi conversiei dioxidului de carbon în lungul stratului de umplutură (coloanei), reliefîndu-se rolul de definitivare al absorbţiei în stadiul 3 al coloanei (partea superioară), proces ce are loc cu o viteză mai redusă, şi valorile parametrilor în stadiul 2 al coloanei. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu datele prelevate din instalaţiile industriale existente în funcţiune.

Obţinerea aceloraşi dimensiuni geometrice pentru coloana de absorbţie, în condiţiile de intrare alese în domeniul frecvent de variaţie în exploatare a concentraţiilor gazului de alimentare, pentru separarea dioxidului de carbon din gazul de sinteză a amoniacului, reliefează o oarecare flexibilitate de operare în domeniul relativ mic de variaţie impusă a parametrului de intrare.

Modelul matematic şi programul de calcul elaborat s-au utilizat, în continuare, pentru simularea procesului de absorbţie însoţită de reacţie chimică, în scopul determinării influenţei diverşilor parametri de operare ca debitul de soluţie

total regenerată, debitul şi conţinutul de dioxid de carbon în gazul brut asupra volumului de umplutură, implicit asupra dimensiunilor geometrice ale coloanei.

În figura 6, este reprezentată variaţia volumului stratului de umplutură a stadiilor 1 şi 3, în funcţie de debitul de soluţie total regenerată, în domeniul 2 000—12 000 kmol/h (debitul total de lichid absorbant rămînînd constant, şi anume, de 56 000 kmol/h), pentru diferite valori ale debitului de gaz de alimentare, în domeniul 6 000—7 000 kmol/h, şi concentraţia dioxidului de carbon în gazul brut, în domeniul 16—18% mol. Se constată o scădere a volumului umpluturii cu creşterea debitului de lichid absorbant total regenerat, indiferent de valorile debitului de gaz de alimentare şi conţinutul de dioxid de carbon în gazul brut, cu tendinţa de atingere a unei valori constante pentru $L_{02} = 11\,000$ kmol/h.

Variaţia volumului de umplutură este mult mai sensibilă cu variaţia debitului de gaz de alimentare indiferent de valoarea debitului de soluţie total regenerată şi a conţinutului în dioxid de carbon al gazului brut. Influenţa conţinutului dioxidului de carbon în gazul brut este relativ mică, în domeniul relativ restrîns de variaţie, indiferent de valorile debitului de gaz brut sau de soluţie total regenerată.

În figurile 7 şi 8, s-au reprezentat variaţia dimensiunilor geometrice ale coloanei de absorbţie pentru cele două stadii (1 şi 3), în funcţie de aceiaşi parametri ca în cazul figurii 6, constatîndu-se că nu se pot asigura domeniile de variaţie a parametrilor de intrare cu o coloană de absorbţie unică.

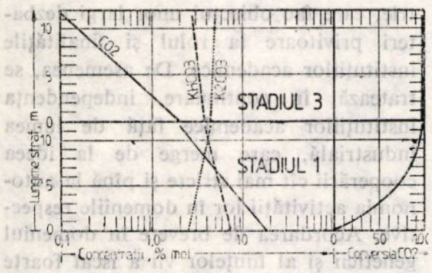


Fig. 5. Variaţia concentraţiilor şi conversiei dioxidului de carbon în lungul straturilor de umplutură ale celor două stadii ale coloanei

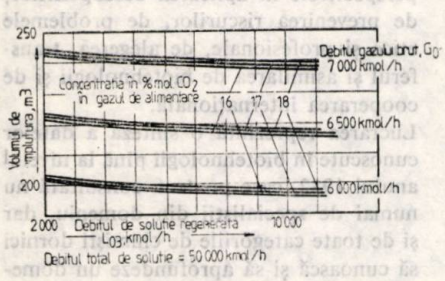
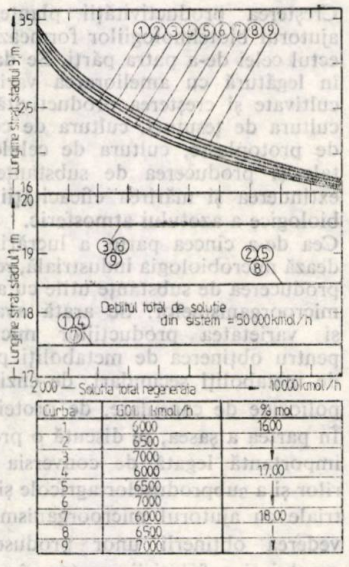


Fig. 6. Variaţia volumului stratului de umplutură cu debitul soluţiei total regenerate şi cu debitul şi conţinutul de CO_2 a gazului de alimentare



Curba	G_{01}, kmol/h	% mol
1	6000	16,00
2	6500	
3	7000	
4	6000	17,00
5	6500	
6	7000	
7	6000	18,00
8	6500	
9	7000	

Fig. 7. Variaţia lungimii stratului de umplutură cu debitul soluţiei total regenerate şi cu debitul şi conţinutul de CO_2 al gazului de alimentare

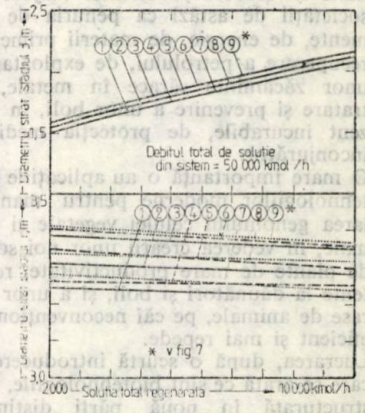


Fig. 8. Variaţia diametrului stratului de umplutură cu debitul soluţiei total regenerate şi cu debitul şi conţinutul de CO_2 al gazului de alimentare

Concluzii

Rezultatele obţinute duc la următoarele concluzii asupra modelului matematic şi a programului de calcul elaborat:

— în cazul verificării dimensionării tehnologice a unei coloane de absorbţie existentă în funcţiune, s-a confirmat valabilitatea ipotezelor emise în elaborarea modelului matematic;

— calculatorul personal devine cu certitudine un instrument de bază pentru proiectarea utilajelor, chiar şi pentru procese relativ complexe;

— prin simularea procesului pe calculator, se pot determina informaţii suplimentare asupra variaţiei diverşilor parametri de operare, diminuîndu-se considerabil timpul afectat cercetării experimentale;

— cuplat cu un program de optimizare în condiţii de incertitudine a parametrilor de operare [6], se poate efectua o analiză eficientă a procesului, respectiv, elaborarea în condiţii optime a schemei tehnologice a instalaţiei industriale.

Notaţii

A_v — aria suprafeţei de contact gaz — lichid, m^2/m^3;
$C_{A,\,i}$ — concentraţia reactantului (A) la interfaţă, kmol CO_2/m^3;
C_G — căldura specifică a gazului, kcal/kmol/K;
C_L — căldura specifică a soluţiei absorbante, kcal/kmol/K;
E — factorul de amplificare a absorbţiei datorită prezenţei reacţiei chimice;
G — debitul molar de gaz, kmol gaz/h;
G_B — debitul molar de inert (fără dioxidul de carbon), kmol in/h;
Ha — modulul Hatta;

H_A — constanta de echilibru gaz — lichid a lui Henry, kmol $CO_2/m^3/at$;
ΔH_{RA} — entalpia de reacție, kcal/kmol;
k_L — coeficientul parțial de transfer de masă în faza lichidă, m/h;
L — debitul molar de soluție absorbantă, kmol sol./h;
L_1 — debitul molar de carbonat de potasiu, kmol K_2CO_3/h;
L_2 — debitul molar de bicarbonat de potasiu, kmol $KHCO_3/h$;
L_3 — debitul molar de apă, kmol H_2O/h;
L_4 — debitul molar de activator, kmol activator/h;
N_A — viteza procesului exprimată ca flux molar de dioxid de carbon transferat prin interfață, kmol $CO_2/m^2/h$;
P — presiunea sistemului, at;
S_c — suprafața secțiunii transversale a coloanei, m^2;
T_G — temperatura absolută a gazului, K;
T_L — temperatura absolută a soluției absorbante, K;
y_A — fracția molară a dioxidului de carbon în gaz;
Y_A — raportul molar dioxid de carbon/inert, kmol CO_2/kmol inert;
α_G — coeficientul parțial de transfer termic gaz — lichid, kcal/(m^2 h K).

Bibliografie

1. NICULESCU-MIZIL, E., „Cibernetica și aplicațiile ei în tehnica și economia industriei", 1, Ed. Academiei R.S.R., București, 1973, p. 227.
2. STRĂTULĂ, C., „Purificarea gazelor", 1, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984, p. 252.
3. MIHAIL, R. și MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", 1, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 278.
4. DANCKWERTZ, P. V. și SHARMA, M. M., Chem. Eng., 42, CE244—280, 1966.
5. MIHAIL, R., „Modelarea reactoarelor chimice", 1, Ed. Tehnică, București, 1976, p. 217.
6. BADEA, L., Rev. Chim. (București), 35, nr. 12, 1984, p. 1 089.

Intrat în redacție: 10.VIII.1988

recenzii

A. SASSON: **Biotehnologiile: sfidare și promisiuni.** Traducere din limba franceză. Ed. Tehnică, București, 1988, 280 pag.

Lucrarea reprezintă un eveniment științific de prim ordin, datorită faptului că astăzi biotehnologiile, prin implicațiile pe care le au în dezvoltarea societății umane, sînt de mare actualitate.

Biotehnologiile după propunerea făcută de Federația Europeană de Biotehnologie pot fi definite ca un ansamblu al aplicării integrale a cunoștințelor și tehnologiilor de biochimie, microbiologie, genetică și inginerie chimică cu ajutorul cărora pe plan tehnologic, este posibil să se profite de pe urma proprietăților și capacităților microorganismelor (bacterii, levuri) și culturilor celulare (animale și vegetale). Biotehnologile oferă posibilitatea obținerii unor produse utile omului plecînd de la materii prime reînnoibile. Aplicate în industrie, biotehnologiile duc la bioindustrii, unde în locul proceselor chimice „dure", tradiționale, cu consum mare de energie duc la procese neconvenționale „blînde". Biotehnologiile sînt chemate să rezolve problemele majore ale societății de astăzi ca penuria de alimente, de energie, de materii prime, de recuperare a petrolului, de exploatare a unor zăcăminte sărace în metale, de tratare și prevenire a unor boli, în prezent incurabile, de protecția mediului inconjurător.

O mare importanță o au aplicațiile biotehnologiilor moderne pentru manipularea genomului celulei vegetale și animale, în vederea creării unor noi soiuri de plante de mare productivitate, rezistente la dăunători și boli, și a unor noi rase de animale, pe căi neconvenționale, eficient și mai repede.

Lucrarea, după o scurtă introducere în care se arată ce sînt biotehnologiile, este structurată în nouă părți distincte. Astfel, în prima parte se prezintă pe scurt natura și varietatea proceselor biotehnologice. Partea a doua tratează despre recombinările genetice și domeniile de aplicare. Sînt analizate recombinările genetice *in vitro*, tehnicile de introducere a ADN-ului în celulele bacteriene, recombinarea și expresia ADN-ului în celulele bacteriene, biosinteza insulinei umane cu ajutorul colibacililor, a somatotropinei umane și a altor substanțe hormonale, a interferonului, biosinteza interferonului cu ajutorul microorganismelor cu genom modificat, teste clinice și terapeutice cu interferoni, producerea de substanțe imunogene și de vaccinuri, posibilități de recombinare genetică la microorganisme, recombinări genetice în celule și embrioni de mamifere, introducerea și expresia genelor în embrioni, elucidarea structurii, organizarea și funcționarea genomului.

Cea de-a treia parte a lucrării se ocupă de hibridoni. Se insistă asupra fuziunii celulelor somatice, pe producerea de anticorpi monoclonali, aplicațiile în tratamentul cancerului și fabricarea acestora.

Creșterea productivității plantelor cu ajutorul biotehnologiilor formează subiectul celei de-a patra părți. Se dau date în legătură cu ameliorarea varietăților cultivate și creșterea productivității lor, cultura de țesuturi, cultura de celule și de protoplaste, cultura de celule vegetale și producerea de substanțe utile, extinderea și mărirea eficacității fixării biologice a azotului atmosferic.

Cea de-a cincea parte a lucrării abordează microbiologia industrială, respectiv producerea de substanțe utile cu ajutorul microorganismelor. Se arată avantajele și varietatea producțiilor microbiene pentru obținerea de metaboliți primari, de metaboliți secundari, de enzime, de poliozide de capsulare, de proteine etc.

În partea a șasea, se discută o problemă importantă legată de conversia deșeurilor și a subproduselor agricole și industriale cu ajutorul microorganismelor în vederea obținerii unor produse utile omului și a folosirii acestora împotriva poluării mediului.

Partea a șaptea are ca subiect producerea energiei cu ajutorul microorganismelor, pornind de la biomasă. Sînt trecute în revistă tehnicile de obținere a unor biocombustibili ca etanolul, biogazul, hidrocarburile și de fotoproducere a hidrogenului și conversie a energiei luminii.

Partea a opta se ocupă de dezvoltarea bioindustriei și de tendințele actuale în Japonia, S.U.A., U.R.S.S., Europa Occidentală. Tot în acest capitol, se discută formarea personalului calificat, orientarea și folosirea judicioasă a cercetătorilor și a tehnicienilor, colaborarea dintre societățile și laboratoarele particulare și universități și noile raporturi dintre învățămîntul universitar și industrie, care fac obiectul unor largi dezbateri privitoare la rolul și finalitățile instituțiilor academice. De asemenea, se tratează, în continuare, independența instituțiilor academice față de lumea industrială, care merge de la ideea cooperării cît mai stricte și pînă la autonomia activității lor în domeniile respective. Acordarea de brevete în domeniul geneticii și al ființelor vii a iscat foarte multe discuții, mai ales în S.U.A., iar exploatarea acestora poate duce la profituri mari.

Ultima parte, a lucrării se ocupă de perspectivele în aplicarea descoperirilor, de prevenirea riscurilor, de problemele etice și profesionale, de alegerea, transferul și asimilarea de biotehnologii și de cooperarea internațională.

Lucrarea reprezintă o sinteză a datelor cunoscute în biotehnologii pînă la nivelul anului 1982, care poate fi consultată nu numai de specialiștii din domeniu, dar și de toate categoriile de chimiști dornici să cunoască și să aprofundeze un domeniu de vîrf, știut fiind faptul că, peste 2—3 decenii, chimia și industria chimică vor fi dominate de biochimiști.

C. A. COCIAȘU

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice

II. Aplicaţii în cazul solicitărilor variabile izoterme*

C.Z. 536.712

Expresia matematică a principiului energiei critice se particularizează pentru cazul solicitării variabile, cînd caracteristicile de rezistenţă a materialelor se micşorează, ca urmare a oboselii acestora. Se analizează solicitările variabile izoterme, şi anume, numai cu tensiuni normale, sau numai cu tensiuni tangenţiale, şi solicitările compuse cu tensiuni normale şi cu tensiuni tangenţiale. Se constată că relaţia generală obţinută prin aplicarea principiului energiei critice circumscrie domeniile de valabilitate ale unor relaţii cunoscute în domeniu, este verificată de numeroase date experimentale şi permite, odată cu considerarea comportării materialului, prezicerea unor interdependenţe noi, diferite de cele cunoscute în prezent.

The mathematical expression of the principle of the critical energy is applied to the case of the variable duty, when the strength characteristics of the materials are lower as a consequence of their fatigue. The variable isothermal duties are analysed only at normal stresses or at tangential stresses, and the combined duties are analysed at normal and at tangential stresses. The general relation obtained by the application of the critical energy principle defines the validity domains of well-known relations in the domain, is verified by a great many experimental data and also allows the estimation of new interdependences, different from those known up till now.

Математическое выражение принципа критической энергии прилагается к частному случаю переменных нагрузок, когда характеристики сопротивления материалов уменьшаются вследствие их усталости. Анализируются переменные изотермические нагрузки, а именно нагрузки только с нормальными напряжениями или только с касательными напряжениями, а также нагрузки смешанные, с нормальными и касательными напряжениями. Констатируется, что общее соотношение, полученное при применении принципа критической энергии обнимает области действия ряда соотношений, известных в этой отрасли, подтверждается многочисленными экспериментальными данными и позволяет, одновременно с рассмотрением поведения материала, предсказывать некоторые новые, отличные от известных в настоящее время, взаимозависимости.

În lucrările [1, 2] a fost formulat principiul energiei critice, arătîndu-se marele său grad de generalitate. Ca urmare a aprofundării problematicii legate de acest principiu şi a examinării multiplelor sale aplicaţii, a rezultat că definiţia dată iniţial trebuie completată. Cu aceasta, enunţul principiului energiei critice este următorul:

În desfăşurarea unui fenomen sau proces oarecare, starea critică se atinge atunci cînd suma energiilor transferate acestuia şi acţionînd în sensul desfăşurării fenomenului sau procesului considerat, devine egală cu valoarea energiei critice, caracteristică fenomenului sau procesului analizat.

Expresia matematică (1) care redă conţinutul acestui principiu rămîne valabilă, cu precizarea că energiile specifice care intervin sînt *energii specifice—efect*, în sensul celor precizate în lucrarea [3].

În continuare, se aplică principiul energiei critice la cîteva cazuri concrete de solicitări simple sau de grupări de solicitări de aceeaşi natură sau de solicitări de natură diferită.

5. Solicitări variabile

La solicitarea variabilă a materialelor, rezistenţa acestora scade (materialul oboseşte), faţă de cazul solicitării statice. Cu cît numărul ciclurilor de solicitare este mai mare, cu atît rezistenţa de rupere devine mai mică, tinzînd uneori către o asimptotă la peste 10^6—10^7 cicluri de solicitare.

* Prima parte a articolului a apărut în Revista de Chimie (Bucureşti) 37 nr. 11, 1986, p. 946.

Dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

5.1. Solicitări variabile în domeniul comportării elastice

În cele ce urmează, se analizează cazurile de solicitări variabile (oboseală) la tensiuni care se păstrează în domeniul comportării elastice a materialelor. Prin aceasta se înțelege, din punct de vedere teoretic, că tensiunea maximă este inferioară limitei de elasticitate. Din punct de vedere practic, se acceptă adeseori ca limită a comportării elastice, limita de curgere pentru materialele cu plasticitate și, respectiv, rezistența de rupere, pentru materialele fragile.

5.1.1. *Solicitări variabile izoterme cu tensiuni normale*

În cazul general al solicitării variabile sau la oboseală prin ciclu asimetric (fig. 3), cu tensiuni normale, caracterizat de:

– tensiunea medie, $\sigma_m = 0{,}5\ (\sigma_{max} + \sigma_{min})$;
– amplitudinea tensiunii, $\sigma_a = 0{,}5\ (\sigma_{max} - \sigma_{min})$;
– coeficientul de asimetrie al ciclului $R = \sigma_{max}/\sigma_{min}$

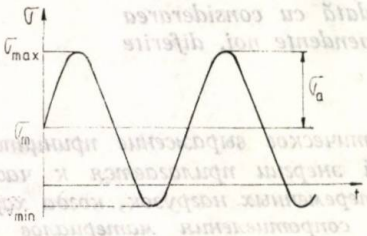


Fig. 3. Solicitarea variabilă prin ciclu asimetric.

se poate scrie că energia specifică totală acumulată în corpul supus solicitării este egală cu suma dintre energia specifică corespunzătoare realizării tensiunii medii, E (σ_m), și energia specifică pentru producerea amplitudinii σ_a a tensiunii, $E(\sigma_a)$:

$$E_t = E(\sigma_m) + E(\sigma_a) \tag{33}$$

Pentru un corp realizat dintr-un material cu comportare elastică neliniară:

$$\sigma = M_{e\sigma} \cdot \varepsilon^a \tag{34}$$

în care:

$M_{e\sigma}$ este modulul de elasticitate:

ε — deformația specifică;

a — constantă de material, în general:

$$E(\sigma) = \int_0^\sigma \sigma \cdot d\varepsilon = \frac{1}{(1+a) \cdot M_{e\sigma}^{1/a}} \cdot \sigma^{\left(\frac{1}{a}+1\right)} \tag{35}$$

astfel încît:

$$E_{cr}(\sigma) = \frac{1}{(1+a) \cdot M_{e\sigma}^{1/a}} \cdot \sigma_{cr}^{\left(\frac{1}{a}+1\right)} \tag{36}$$

Din expresiile (1), (35) și (36) în cazul solicitării cu tensiuni normale, se obține:

$$\sum_j \left(\frac{\sigma_j}{\sigma_{j,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1, \tag{37}$$

care, în cazul de față, devine:

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1, \tag{38}$$

în care:

$$\text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = \begin{cases} +1, \text{ dacă tensiunea medie este de întindere;} \\ -1, \text{ dacă tensiunea medie este de compresiune;} \end{cases}$$

Stările critice pentru σ_m și σ_a sînt diferite, și anume:

$$\sigma_{m,cr} = \begin{cases} \sigma_c - \text{limita de curgere; pentru materiale cu plasticitate;} \\ \sigma_r - \text{rezistența de rupere, pentru materiale fragile;} \end{cases}$$

$$\sigma_{a,cr} = \begin{cases} \sigma_R - \text{pentru epruvetă;} \\ \sigma_{R,p} - \text{pentru piesa reală,} \end{cases}$$

unde σ_R este rezistența la oboseală prin cicluri oarecare de încovoiere, determinată pe epruveta-standard (STAS 5878-77), iar σ_{Rp} — rezistența la oboseală prin cicluri oarecare de încovoiere a piesei reale:

$$\sigma_{R,p} = = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\sigma} \cdot \sigma_R \tag{39}$$

unde [4]:

ε_d este coeficient dimensional;

γ — coeficient de stare a suprafeței;

K_σ — coeficient de concentrare a tensiunilor normale.

Dacă este vorba de solicitări de tracțiune, atunci indicele R se înlocuiește cu Rt ș.a.m.d. [4].

Din relația (38), prin particularizări se obține o seamă de relații cunoscute [4], care corespund, toate, cazului în care $\sigma_m \geqslant 0$.

În cazul comportării liniar-elastice $a = 1$, și relația (38) devine:

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_R}\right)^2 = 1.$$

Pentru o epruvetă dintr-un material cu o astfel de comportare și cu limită de curgere, din relația de mai sus se obține:

$$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_R}\right)^2 = 1, \tag{40}$$

care în cazul solicitării alternat simetrice ($R = -1$) cînd $\sigma_R = \sigma_{-1}$, devine relația Buzdugan (40.1 în tabelul 1).

Un material cu comportare de solid rigid se caracterizează prin $1/a = 0$. Pentru o epruvetă dintr-un astfel de material cu limită de curgere, în cazul solicitării alternant simetrice ($R = -1$), se obține relația Soderberg (40.2 în tabelul 1).

Pentru o epruvetă dintr-un material cu comportare de solid rigid $\left(\frac{1}{a} = 0\right)$, însă fragil, din expresia (40) se obține relația Goodman (40.3, în tabelul 1).

Este cunoscut faptul că răspunsul materialelor la acțiuni exterioare (sau comportarea materialului la o solicitare dată) depinde de *intensitatea acțiunii*

Tabelul 1

RELAȚII PENTRU APRECIEREA REZISTENȚEI LA SOLICITĂRI VARIABILE IZOTERME DEDUSE DE DIVERȘI AUTORI

Relația		Autorul
$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^2+\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^2=1;$	(40.1)	Buzdugan [5]
$\frac{\sigma_m}{\sigma_c}+\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}=1;$	(40.2)	Soderberg [4]
$\frac{\sigma_m}{\sigma_r}+\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}=1;$	(40.3)	Goodman [4]
$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^2+\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}=1;$	(42.1)	
$\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_r}\right)^2+\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}=1;$	(42.2)	Gerber [4]

exterioare. Se știe, de exemplu, că apa solicitată la frecvențe reduse se comportă vîscos, deci ca un lichid, iar la frecvențe foarte mari are comportare de corp solid.

În consecință, piese din același material se pot comporta diferit la solicitare statică și, respectiv, la componenta variabilă a solicitării. Dacă se consideră, de exemplu, că componenta materialului sub acțiunea componentei variabile a solicitării este redată de relația:

$$\sigma = M_{e\sigma} \cdot \varepsilon^{\alpha}$$

atunci relația (38) devine:

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1}+\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)=1, \qquad (41)$$

unde $\alpha \neq a$. *Relația* (41) *are cel mai mare grad de generalitate în cazul solicitării variabile izoterme, cu tensiuni normale.*

Dacă în cazul $\sigma_m \geqslant 0$ se consideră că la acțiunea tensiunii medii materialul se comportă elastic ($a = 1$), iar la acțiunea fluctuațiilor de solicitare cu amplitudinea σ_a comportarea este de corp rigid ($1/\alpha = 0$), atunci din relația (41) rezultă:

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}+\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2=1, \qquad (42)$$

care în cazul solicitării alternant simetrice, pentru o epruvetă din material cu limită de curgere devine relația (42.1) din tabelul 1, iar pentru o epruvetă din material fragil, devine relația Gerber (42.2) în tabelul 1.

Relațiile (38), (40), (41) și (42) sînt aplicabile și în cazul pieselor cu concentratori, cînd $\sigma_{a,cr} = \sigma_{R,p}$.

Este știut că experimentele nu pot fi efectuate în condiții ideale, iar caracteristicile mecanice nu sînt constante absolute, ci reprezintă de fiecare dată o valoare aleatoare dintr-un anumit interval, valoarea care se obține cu o anumită probabilitate. Ca urmare, relațiile (38), (40), (41), și (42), precum și cele care au derivat din acestea trebuie corectate scriind în locul membrului drept mărimea D, *care are semnificația degradării totale a materialului ca urmare a acțiunilor externe*. În general, se obține:

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}+\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)=D, \qquad (38.1)$$

și respectiv:

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1}+\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)=D. \qquad (41.1)$$

În general:

$$D = 1-\frac{E_{th}}{E_{cr}},$$

în care E_{th} este cantitatea din energia specifică primită de epruvetă și transformată în căldură. Deoarece valoarea energiei E_{th} depinde de viteza solicitării epruvetei, precum și de alte condiții ale experimentării, valoarea lui D este diferită de la un experimentator la altul. Din prelucrarea datelor experimentale a rezultat, în general, că $D = 0{,}6—1{,}0$.

De exemplu, în experimente cu epruvete cu concentrator, realizate din diferite materiale (fig. 4), punctele experimentale sînt cuprinse între curbele descrise de relația (38.1) pentru $a = 1$ (comportare liniar-elastică a materialului) $\sigma_{R,p} = \sigma_{-1}$, $\sigma_{m,cr} = \sigma_r$ și $D = 0{,}7 — 1{,}0$. Pentru $\sigma_m > 0$ ecuația (38.1) devine ecuația unui cerc cu raza $\sqrt{D}$ Pentru figura 4, $\sqrt{D} = 0{,}7 — 1$.

Dacă $\sigma_m < 0$, atunci $\operatorname{sign}\left(\frac{P_f}{P_\sigma}\right) = -1$, iar relația (38.1) pentru $a = 1$, $\sigma_{a,cr} = \sigma_{R,p}$ și $\sigma_{m,cr} = \sigma_r$, devine:

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_{R,p}}=\left[D+\left(\frac{\sigma_m}{\sigma_r}\right)^2\right]^{1/2} \qquad (38.2)$$

Experimental, relația (38.2) este confirmată, așa cum rezultă din figura 4. Prin aceasta este rezolvată și problema efectului tensiunii medii asupra rezistenței la oboseală.

5.1.2. *Solicitări variabile izoterme cu tensiuni tangențiale.*

În cazul solicitării variabile prin ciclu asimetric cu tensiuni tangențiale sau de forfecare τ, caracterizată prin

— tensiunea medie $\tau_m = 0{,}5\ (\tau_{max} + \tau_{min})$;
— amplitudinea tensiunii $\tau_a = 0{,}5\ (\tau_{max} - \tau_{min})$;
— coeficientul ciclului de asimetrie $R = \frac{\tau_{min}}{\tau_{max}}$,

energia specifică totală, ca și în cazul relației (33), are expresia:

$$E = E\ (\tau_m) + E\ (\tau_a) \qquad (43)$$

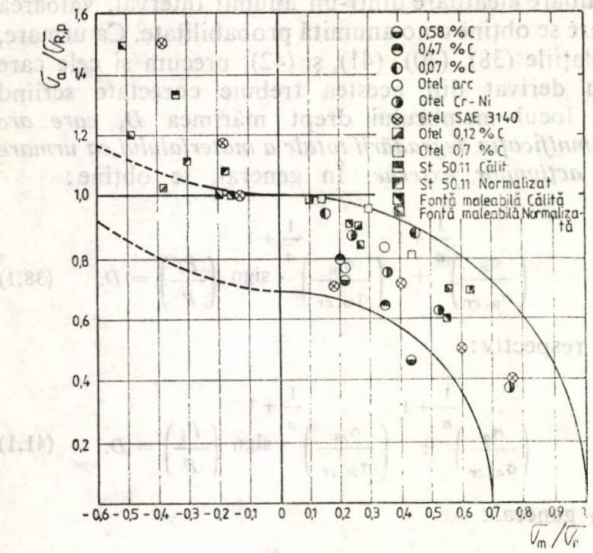


Fig. 4. Interdependența, pentru epruvete cu concentratori, între $\sigma_a/\sigma_{R,p}$ și σ_m/σ_r, pentru diferite materiale [6, 7], corespunzător atingerii stării critice (rupere).

În cazul unui corp dintr-un material cu comportare elastică neliniară, dependența $\tau(\gamma)$ este dată de relația:

$$\tau = M_{e\tau}\,\gamma^b, \tag{44}$$

în care:

$M_{e\tau}$ este modulul de elasticitate transversală;
γ — lunecarea specifică;
b — constantă de material. Energia specifică:

$$E(\tau) = \int_0^\tau \tau \cdot d\gamma = \frac{1}{(1+b)\,M_{e\tau}^{1/b}} \cdot \tau^{\left(\frac{1}{b}+1\right)} \tag{45}$$

iar:

$$E_{cr}(\tau) = \frac{1}{(1+b)\cdot M_{e\tau}^{1/b}} \cdot \tau_{cr}^{\left(\frac{1}{b}+1\right)} \tag{46}$$

Din relațiile (1), (45) și (46) se obține:

$$\sum_j \left(\frac{\tau_j}{\tau_{j,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1, \tag{47}$$

care în cazul ce se analizează devine:

$$\left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1, \tag{48}$$

unde stările critice au următoarele semnificații

$$\tau_{m,cr} = \begin{cases} \tau_c - \text{limita de curgere la forfecare, pentru materiale cu plasticitate;} \\ \tau_r - \text{rezistența de rupere la forfecare, pentru materiale fragile;} \end{cases}$$

$$\tau_{a,cr} = \begin{cases} \tau_R - \text{pentru epruvetă;} \\ \tau_{R,p} - \text{pentru piesa reală.} \end{cases}$$

În relația anterioară:

$$\tau_{R,p} = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\tau}, \tag{49}$$

iar K_τ este coeficientul de concentrare a tensiunilor tangențiale.

Din relația (48), în cazul în care $\sigma_m \geqslant 0$, prin particularizări, se obțin rezultate similare celor analizate anterior, și anume:

— pentru un material cu comportare liniar elastică ($b = 1$) se obține:

$$\left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^2 = 1; \tag{50}$$

— pentru un material cu comportare de rigid perfect $\left(\frac{1}{b} = 0\right)$

$$\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}} + \frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}} = 1; \tag{50.1}$$

În cazul în care la solicitarea statică comportarea este redată de relația (44), iar la solicitarea variabilă este redată de relația

$$\tau = M_{e,\tau} \cdot \gamma^\beta$$

relația (43) devine:

$$\left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = 1. \tag{51}$$

De exemplu, dacă $\tau_m \geqslant 0$, pentru un material cu comportare liniar-elastică la acțiunea tensiunii medii ($b = 1$) și cu comportare de rigid perfect ($1/\beta = 0$) la acțiunea fluctuațiilor de amplitudine τ_a, din relația (51) rezultă:

$$\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^2 = 1 \tag{52}$$

Se obțin, de asemenea, și celelalte relații din tabelul 1 (prin înlocuirea lui σ cu τ), pe baza unor considerații similare celor efectuate anterior.

Prin analogie cu relațiile (38.1) și (41.1), în cazul de față se obține:

$$\left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = D \tag{48.1}$$

și, respectiv:

$$\left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = D. \tag{51.1}$$

În cazul pieselor cu concentrator, în toate relațiile anterioare se înlocuiește $\tau_{a,cr}$ cu $\tau_{R,p}$. De exemplu, punctele experimentale pentru unele fonte și oțeluri (fig. 5) se înscriu între curbele trasate cu relația (48.1) cu considerarea comportării liniar-elastice a materialului ($b = 1$), pentru $\sqrt{D} = 0{,}7$—$1{,}0$, respectiv $D \approx 0{,}5 \div 1$.

5.1.3. *Solicitări compuse*

În cazul solicitării izoterme prin cicluri asimetrice de încovoiere și de răsucire, energia specifică totală acumulată are expresia:

$$E_t = E(\sigma_m) + E(\sigma_a) + E(\tau_m) + E(\tau_a) \tag{53}$$

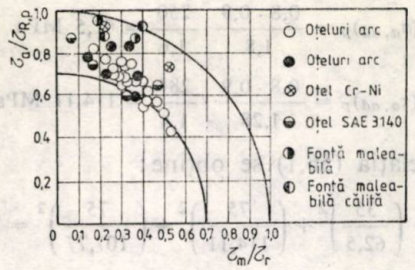


Fig. 5. Interdependența dintre $\tau_a/\tau_{R,p}$ și τ_m/τ_r, pentru epruvete, cu concentratori, din diferite materiale [6, 7], corespunzător atingerii stării critice (rupere).

Pentru materialele cu comportare elastică neliniară redată de relațiile (34) și (44), ținînd seamă și de expresiile (35), (36) (45) și (46), precum și de considerentele care au dus la expresiile (38,1), (41.1), (48.1) și (51.1). din relația (53) se obține următoarea relație generală de compunere a solicitărilor variabile prin tensiuni normale (de exemplu încovoietoare) și tensiuni tangențiale (de exemplu de răsucire):

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = D \tag{54}$$

Relația (54) are cel mai mare grad de generalitate în cazul solicitării izoterme. Prin particularizări corespunzătoare pot fi obținute toate relațiile stabilite anterior. De remarcat faptul că, dacă suma din membrul stîng este mai mică decît D, atunci starea critică (ruperea) nu se atinge, pe cînd dacă această sumă devine egală sau mai mare decît D, atunci starea critică este atinsă, respectiv depășită.

De exemplu, pentru solicitări alternant simetrice de încovoiere ($\tau_m = 0$) și de răsucire ($\tau_m = 0$), relația (54) devine:

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} = D. \tag{54.1}$$

În cazul unui material cu comportare liniar-elastică la solicitările variabile de încovoiere și de răsucire ($\alpha = \beta = 1$) se obține:

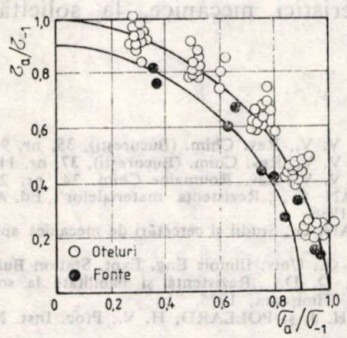


Fig. 6. Interdependența dintre tensiunea încovoietoare relativă, σ_a/σ_{-1} și tensiunea tangențială relativă τ_a/τ_{-1}, la solicitările variabile combinate de încovoiere și de torsiune alternant simetrică [7, 10].

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^2 = D, \tag{54.2}$$

care pentru $D = 1$ reprezintă relația empirică a lui Gough și Pollard [8, 9] stabilită pentru oțeluri, în care $\sigma_{a,cr} = \sigma_{-1}$ și $\tau_{a,cr} = \tau_{-1}$ reprezintă rezistența la oboseală la solicitare alternant simetrică de încovoiere și, respectiv, de răsucire.

În general $\tau_{a,cr} = k \cdot \sigma_{a,cr}$, unde $k < 1$.

Relațiile (54), (54.1) și (54,2). sînt independente de teoriile de rezistență. Determinarea experimentală a valorilor pentru $\sigma_{a,cr}$ și $\tau_{a,cr}$ corespunzător cazului concret de solicitare este suficientă pentru a stabili dacă combinația de solicitări (σ; τ) determină atingerea stării critice sau nu.

Figura 6 ilustrează concordanța relației (54.2) cu datele experimentale pentru epruvete netede din oțeluri carbon pentru care $D = 1$ și pentru epruvete netede din fontă, pentru care $\sqrt{D} \approx 0{,}9$, respectiv $D = 0{,}81$.

5.1.4. *Utilizarea în proiectare a rezultatelor obținute*

Calculul se poate efectua în două variante, și anume: cu considerarea aceluiași coeficient de siguranță, c, în raport cu toate tensiunile critice sau cu coeficienți de siguranță diferiți.

A. Cazul aceluiași coeficient de siguranță pentru toate solicitările. Se notează membrul drept din relația (54) cu D_{ef}, respectiv:

$$D_{ef} = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) \tag{55}$$

Din relațiile (54) și (55) rezultă coeficientul de siguranță față de degradarea, D, maximă admisă:

$$c_D = \sqrt[\gamma]{\frac{D}{D_{ef}}} \tag{56}$$

în care, în general, $D = 0{,}6$—$1{,}0$, iar $\gamma = 1/a_m + 1$ unde a_m este media aritmetică a exponenților a, α, b și β.

În primă aproximație se poate admite pentru materiale omogene solicitate izoterm, $c_D = 1{,}5$ — — $2{,}0$.

B. Cazul coeficienților de siguranță diferiți

În acest caz, în toate relațiile menționate, în locul tensiunii critice se introduce tensiunea admisibilă calculată corespunzător stării reale de solicitare, și anume:

$$\sigma_{a,ad} = \frac{\sigma_{a,cr}}{c_\sigma}; \quad \sigma_{m,ad} = \frac{\sigma_{m,cr}}{c'_\sigma}; \quad \tau_{a,ad} = \frac{\tau_{a,cr}}{c_\tau}.$$

și:

$$\tau_{m,ad} = \frac{\tau_{m,cr}}{c'_\tau}.$$

în care: c_σ ; c'_σ; c_τ şi c'_τ sînt coeficienţi de siguranţă.

Se notează valoarea degradării în raport cu starea admisibilă:

$$D^* = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,ad}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,ad}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right) + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,ad}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right). \quad (57)$$

Condiţia de admisibilitate a stării de solicitare se scrie în acest caz sub forma:

$$D^* \leqslant D \quad (58)$$

Şi în acest caz, în general, $D = 0{,}5 - 1{,}0$.

Exemplu practic. Să se stabilească dacă solicitarea unei piese cu tensiune încovoietoare alternant simetrică $\sigma_{max} = 35$ MPa şi $\sigma_{min} = -35$ MPa şi cu tensiunea tangenţială pulsatoare $\tau_{max} = 150$ MPa şi $\tau_{min} = 0$ este admisibilă avîndu-se în vedere că piesa se caracterizează prin coeficienţii de concentrare a tensiunii $K_\sigma = 1{,}8$ şi $K_\tau = 1{,}28$, precum şi prin $\varepsilon_d = 0{,}8$ şi $\gamma = 0{,}9$. Piesa este construită dintr-un material tenace, cu comportare liniar-elastică ($\alpha = a = \beta = b = 1$) care are următoarele caracteristici mecanice: $\sigma_r = 525$ MPa; $\sigma_c = 280$ MPa; $\sigma_{-1} = 250$ MPa; $\tau_0 = 284$ MPa. Se admite în acest caz $D = 0{,}9$

a. Întîi se efectuează calculul cu relaţia (58), deci cu alegerea unor coeficienţi de siguranţă diferiţi pentru fiecare tip de solicitare. Pentru cazul dat de solicitare:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} = 35 \text{ MPa};$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} = 0;$$

$$\tau_a = \frac{\tau_{max} - \tau_{min}}{2} = 75 \text{ MPa};$$

$$\tau_m = \frac{\tau_{max} + \tau_{min}}{2} = 75 \text{ MPa}.$$

Deoarece, $\sigma_m = 0$ şi $\tau_m > 0$, relaţia (57) devine:

$$D_{ef} = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,ad}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,ad}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)^2 \quad (57.1)$$

în care, fiind vorba despre o piesă. $\sigma_{a,ad}$ şi $\tau_{a,ad}$ se înlocuiesc cu valorile lor corespunzătoare piesei, respectiv:

$$(\sigma_{a,ad})_p = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\sigma} \cdot \sigma_{a,ad};$$

$$(\tau_{a,ad})_p = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\tau} \cdot \tau_{a,ad}$$

în care $\sigma_{a,ad} = \frac{\sigma_{-1}}{c_\sigma}$ şi $\tau_{a,ad} = \frac{\tau_0}{c_\tau}$ sînt caracteristicile mecanice ale epruvetei. Admiţîndu-se, de exemplu, $c_\sigma = 1{,}6$ şi $c_\tau = 1{,}4$, rezultă:

$$(\sigma_{a,ad})_p = \frac{0{,}8 \cdot 0{,}9}{1{,}8} \cdot \frac{250}{1{,}6} = 62{,}5 \text{ MPa}$$

$$(\tau_{a,ad})_p = \frac{0{,}8 \cdot 0{,}9}{1{,}28} \cdot \frac{284}{1{,}4} = 114{,}11 \text{ MPa}$$

Din relaţia (56.1) se obţine:

$$D_{ef} = \left(\frac{35}{62{,}5}\right)^2 + \left(\frac{75}{114{,}11}\right)^2 + \left(\frac{75}{107{,}77}\right)^2 = 1{,}2299$$

unde s-a considerat: $\tau_{m,ad} = \frac{\tau_c}{c_c}$. Cu $\tau_c = \frac{\sigma_c}{\sqrt{3}}$ şi

$c_c = 1{,}5$, rezultă $\tau_{m,ad} = \frac{280}{\sqrt{3}\,1{,}5} = 107{,}77$ MPa.

Deoarece $D_{ef} > D = 0{,}9$, *solicitarea compusă nu este admisibilă.*

b. Cu datele de mai sus se efectuează calculul admiţînd aceeaşi valoare pentru coeficienţi de siguranţă la încovoiere şi la tensiuni tangenţiale, $c_{min} = 1{,}6$.

În relaţia (55) se înlocuiesc $\sigma_{a,cr}$ şi $\tau_{a,cr}$ cu valorile lor pentru piesa reală, respectiv:

$$(\sigma_{a,cr})_p = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\sigma} \cdot \sigma_{a,cr} = \frac{0{,}8 \cdot 0{,}9}{1{,}8} \cdot 250 = 100 \text{ MPa};$$

$$(\tau_{a,cr})_p = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\tau} \cdot \tau_{a,cr} = \frac{0{,}8 \cdot 0{,}9}{1{,}28} \cdot 284 = 159{,}75 \text{ MP}.$$

Tensiunea medie critică $\tau_{m,cr} = \tau_c = \frac{\sigma_c}{\sqrt{3}} = \frac{280}{\sqrt{3}} = 162{,}8$ MPa. Cu cele de mai sus, din relaţia (55) se obţine:

$$D_{ef} = \left(\frac{35}{100}\right)^2 + \left(\frac{75}{159{,}75}\right)^2 + \left(\frac{75}{162{,}8}\right)^2 = 0{,}5581$$

astfel încît, conform relaţiei (56), coeficientul de siguranţă efectiv faţă de degradarea materialului

$$c_D = \sqrt{\frac{0{,}9}{0{,}5551}} = 1{,}2698$$

Deoarece c_D este mai mic decît $c_{D\,min} = 1{,}6$, starea de solicitare nu este admisibilă. Se impune schimbarea materialului de construcţie cu unul cu caracteristici mecanice, la solicitări variabile, mai bune.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 9, 1984, p. 858.
2. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 11, 1986, p. 946.
3. JINESCU, V. V., Rev. Roumaine Chim. 34, nr. 2, 1989, p. 491.
4. BUZDUGAN G., „Rezistenţa materialelor", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1986.
5. BUZDUGAN, G., Studii şi cercetări de mecanică aplicată, nr. 4, 1963, p. 827.
6. SMITH, J. O., Univ. Illinois Eng. Expt. Station Bullet, nr. 334, 1945
7. CIOCLOV, D. D., „Rezistenţă şi fiabilitate la solicitări variabile" Ed. Facla, Timişoara, 1975.
8. GOUGH, H. J. şi POLLARD, H. V., Proc. Inst. Mech. Engrs, 131, 1935, p. 3.
9. GOUGH, H. J. şi POLLARD, H. V., Proc. Inst. Automobile Engrs, 31, 1937, p. 31.
10. GOUGH, H. J., Trans. ASME, J. Appl. Mech., 72, 1950, p. 113.

Intrat în redacţie: 19. X. 1988.

noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Nitrații și protecția mediului înconjurător

Prezența nitraților în apele freatice pune multe probleme guvernelor, partidelor politice și cercetătorilor în domeniul sănătății populației, producătorilor de îngrășăminte azotoase și fermierilor ce aplică aceste substanțe.

Calitatea apei acționează sinergetic cu calitatea alimentației populației și cu nivelul de trai al acesteia. Nu toate țările au acceptat limita de 100 p.p.m. pentru concentrația NO_3^- în apa freatică: la concentrații mai mari și în condiții de malnutriție, NO_3 poate implica riscuri pentru sănătatea populației. Aceste riscuri sînt, în principal, două — cancerul de stomac și metemglobinemia, ultima — cunoscută și sub denumirea de sindromul albastru la copii și care este pusă în legătură cu prezența nitriților în apă.

Nitrații ajunși în sistemul digestiv al omului sînt parțial reduși de către bacterii la nitriți; aceștia se combină cu amine pentru a rezulta nitrosoamine — principala cauză a cancerului stomacal.

Sindromul albastru apare la copii sub 3 ani; nitriții ajung în sistemul circulator al sîngelui, oxidează hemoglobina la metemglobină, care împiedică exercitarea funcției sîngelui. În ciuda evidenței teoretice, conform căreia un conținut ridicat al compusului nitrit este legat de un mare risc privind sănătatea, experiența practică nu a dovedit întotdeauna acest lucru. Cercetări efectuate în Danemarca de către O. M. Jensen și alții (1982) au dovedit că riscul de îmbolnăvire de cancer la stomac scade concomitent cu creșterea concentrației de NO_3 în apă. Se poate considera, în acest caz, că rolul negativ al NO_3 din apa potabilă este compensat de îmbunătățirea generală a regimului alimentar.

În Anglia, cercetările au dus la observația că zonele cu concentrația cea mai puternică în NO_3^- sînt și zonele cu incidența cea mai redusă de cazuri de cancer de stomac.

Colectivul de cercetători condus de R. Dell a găsit negativă relația dintre apa bogată în NO_3^- și cancerul de stomac.

Prezența, însă, a NO_3^- în apa potabilă prezintă pericol pentru mediul înconjurător, concepție larg acceptată de specialiști. Procesul de eutrofiere înseamnă prezența NO_3^- în apă; dacă aceste ape impurificate cu NO_3^- ajung în mare, ele provoacă creșterea excesivă a algelor care privează alte plante sau pești de oxigen, lumină și spațiul necesar evoluției. Un caz tipic de apă de mare cu conținut ridicat de NO_3^- este Marea Baltică, unde NO_3^- a ajuns din rîurile riverane.

Proveniența NO_3^- din apă este greu de stabilit, din cauza surselor diferite de nitrați ce pot ajunge pînă la nivelul apei freatice. Cît NO_3^- ajunge în apă provenit din îngrășămintele chimice azotoase aplicate în agricultură, nu este precizat clar, iar subiectul rămîne controversat. Fermierii britanici (prin firma British National Farmers Union-NFU) consideră că numai 10% din îngrășămintele azotoase se pierd sub formă de NO_3^-, menținîndu-se sub această formă în următorii 3—4 ani după aplicare. NFU consideră că alte surse sînt mai poluante, ca de exemplu, deșeurile organice provenite de la complexele de creștere a animalelor.

O altă organizație, Friends of the Earth a găsit, însă, o coincidență între nivelul concentrației NO_3^- în apă și dozele de îngrășăminte chimice cu azot utilizate de agricultori.

Deșeurile organice de proveniență animală sînt sursă de poluare cu NO_3^- în cele mai multe țări din Europa. Dacă solul este nisipos (cazul Danemarcii, Olandei și R. F. Germaniei), urina animală ajunge ușor în stratul de apă freatică în aproximativ 12 ani.

NFU crede că utilizarea îngrășămintelor încurajează intensificarea agriculturii, ceea ce are ca urmare, ajungerea reziduurilor în sol și aducerea în circuitul agricol a unor suprafețe de teren din ce în ce mai mari, suprafețe mobilizate chiar din zonele „vulnerabile" pentru ajungerea nitraților în apa freatică. Pentru Marea Britanie, se estimează că 1/4 din cantitatea de nitrați din apă freatică provine din deșeurile organice din complexele de creștere a animalelor.

O înțelegere globală a fenomenului poluării cu nitrați a fost prima dată realizată în anul 1970 cînd Organizația Mondială a Sănătății a recomandat limitarea concentrației nitriților la 50 p.p.m. Această cifră a fost redusă la 45 p.p.m. în anul 1984, maximul fiind stabilit la 100 p.p.m. În anul 1985, țările membre C.E.E. au propus în „Drinking Water Directive" un nivel de 25 p.p.m. și un nivel maxim acceptabil de 50 p.p.m. Derogări de la aceste niveluri sînt admise; în Anglia ele acoperă o zonă locuită de 950 000 locuitori.

D a n e m a r c a. Multe surse de apă freatică conțin peste 100 p.p.m. NO_3^-. În 1987, guvernul danez a propus o taxă de 100% pe utilizarea îngrășămintelor (taxa se va reduce la 50% după anul 1991), cu scopul descurajării consumatorilor de îngrășăminte chimice. După protestul energic și masiv al fermierilor, propunerea a fost anulată. Atenția autorităților s-a îndreptat către depozitarea reziduurilor provenite din agricultură și anume, în special, asupra dejecțiilor animalelor din crescătorii.

O l a n d a. Excesul de dejecții animale este o problemă aproape endemică pentru Olanda, numărul mare de animale favorizează apariția NO_3^- în apă, cantitatea dejecțiilor fiind apreciată la 96 mil. t/an.

Cea mai mare parte din această cantitate este folosită drept substanță fertilizantă, dar 15% se pierde în apă. Au fost instituite măsuri severe pentru controlul dimensiunilor fermelor de animale, a condițiilor depozitării și a cantităților aplicate pe teren. S-a instituit o bancă națională pentru dejecțiile animale, în scopul gestiunii acestor cantități și distribuirii excedentului cînd acesta apare într-o anumită zonă.

R. F. G e r m a n i a. Există zone cu agricultură intensivă, zone cu concentrații mari de animale de fermă. Nu se poate trece cu vederea existența unei mișcări ecologiste (de tipul partidelor verzi), dar și o împotrivire fermă a fermierilor împotriva limitării cantității de îngrășăminte chimice azotoase aplicate, interese de care guvernul trebuie să țină seama. La nivelul întregii țări, se consideră acceptabile limitele impuse de C.E.E.

F r a n ț a. Ideea unui control asupra utilizării îngrășămintelor chimice (inclusiv a taxei de utilizare) nu este agreată în Franța. Programele actuale își concentrează atenția și eforturile asupra stabilirii unor reguli pentru o practică agricolă corectă, în scopul evitării ajungerii nitraților în apa freatică sau potabilă.

S. U. A. Nu există un punct de vedere unic asupra politicii ce trebuie adoptată pentru evitarea poluării apelor freatice; în anul 1962, exista o reglementare a concentrației NO_3^- în apele freatice la 10 p.p.m.

În fața Congresului S.U.A., sînt depuse 12 proiecte de lege ce privesc utilizarea îngrășămintelor chimice și stabilirea concentrației NO_3^- în apele freatice.

Capătă importanță din ce în ce mai mare promovarea mijloacelor de îmbunătățire a educării fermierilor și a practicilor de management.

Dezvoltări recente. Sînt cunoscute mai multe procedee de tratare a bazinelor impurificate cu nitraţi, prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

OPŢIUNI ŞI COMPARAREA COSTURILOR DE REDUCERE A CONCENTRAŢIEI CU NO_3^- DIN APĂ; ÎN MAREA BRITANIE, ZONA HATTON, £ per 1000 crefeet

Procedeul de tratare a apei contaminate	Costul aproximativ al operaţiei din care, suportat de:		
	guvern	firme	agricultori
Amestecare şi tratare chimică	400	—	—
Tratare chimică, atunci cînd amestecarea nu este posibilă	—	—	750
Amestecare şi tratare chimică în unităţi cu costuri ridicate de producţie	—	—	850
Tratament chimic, fără amestecare în unităţi cu costuri ridicate de producţie	—	—	2 135
Amestecarea apelor de alimentare şi control în agricultură asupra utilizării substanţelor poluante, inclusiv asupra utilizării îngrăşămintelor organice (de natură animală) şi controlul aplicării îngrăşămintelor chimice	100	200	220
Amestecarea apelor de alimentare şi protecţie locală cu extinderea culturilor de iarbă pentru fîn	100	10	300
Amestecare cu apele de alimentare, protecţie locală şi transferarea zonei agricole spre împădurire	100	10	540
Controlul aplicării îngrăşămintelor chimice şi organice aplicate	—	175	875
Amestecare cu apele de alimentare, extinderea culturilor de fîn, extindere zonă de protecţie	20	—	1 190
Amestecare cu apele de alimentare, trecerea terenului la împădurire, zonă de protecţie foarte largă	—	—	2 056

Problema evitării contaminării apelor freatice cu nitraţi şi a bazinelor poluate ce urmează a fi tratate, nu sînt simple. Una dintre complicaţii (probabil cea mai importantă) este faptul că procesul de contaminare cu NO_3^-, continuă atît datorită aplicării îngrăşămintelor chimice azotoase cît şi datorită recurgerii la fertilizanţi organici (de origine animală). Deciziile ce se iau la nivel naţional trebuie să aibă consensul partidelor politice, al mişcărilor ecologiste şi, evident, al agricultorilor. Or, de multe ori, aceştia au poziţii divergente. Politicile comune, elaborate în cadrul Comunităţii Economice Europene nu dau întotdeauna rezultatele scontate, ca în cazul Marii Britanii, în legătură cu limita recomandată de NO_3^- în apele freatice.

Tehnicile de decontaminare nu sînt simple (şi nici ieftine) ceea ce explică existenţa evantaiului larg de soluţii zonale, dar toate acestea sînt subordonate unor strategii naţionale de reducere sau evitare a poluării apelor şi a solului cu NO_3^-/NO_2^-.

Fertilizer International, nr. 259, mart. 1988, p. 21.

G.M.

Creşterea rentabilităţii industriei chimice din Franţa

Rezultatele globale ale industriei chimice franceze din ultimii 10 ani sînt bune: rentabilitatea, de exemplu, după o scădere continuă în perioada 1979—1982, a cunoscut o redresare puternică crescînd de la 1 mrd. FF în anul 1982, la peste 22 mrd. FF în anul 1987.

Dinamica producţiei realizate în anul 1987/1986 este următoarea, %:

— chimie organică	+5
— chimie anorganică	—2,5
— parachimie	+4,6
— farmaceutică	+2,0
Total	+3,0

Investiţiile au totalizat 14,3 mrd. FF, cheltuielile cu cercetarea atingînd un total de 15 mrd. FF, în anul 1987.

Structura de producţie a ramurii chimie s-a modificat continuu. În perioada 1980—1986, volumul producţiei chimiei fine a crescut cu 38%, tn timp ce produsele chimiei de bază au crescut valoric cu numai 2%.

La nivelul subramurilor chimiei, raportul dintre export şi import a evoluat nefavorabil (tabelul 1), balanţa import/export fiind deficitară faţă de S.U.A., 1,2 mrd. FF, faţă de ţările Europei Occidentale, de 64 mil. FF în anul 1986 şi excedentară la 50 mil. FF în anul 1987.

Tabelul 1

DINAMICA EXPORTULUI ŞI IMPORTULUI INDUSTRIEI CHIMICE DIN FRANŢA, ÎN 1987

Subramura	Export		Import		Export/Import	
	mil. FF	1987/1986 %	mil. FF	1987/1986, %	1986	1987
Anorganică	6 030	+1,8	5 116	+3,8	1,20	1,18
Organică	26 572	+4,4	25 097	+5,4	1,07	1,06
Farmaceutică	10 864	—2,8	3 076	+19,1	4,06	3,53
Îngrăşăminte chimice	1 048	+2,4	4 724	—4,1	0,21	0,23
Coloranţi	1 740	+3,2	2 002	+12,6	0,95	0,87
Lacuri şi vopsele	2 100	+0,9	2 559	+11,3	0,91	0,82
Parfum, cosmetice	13 753	+9,3	2 916	+4,9	5,53	4,72
Fotochimicale	3 114	+7,8	4 613	+8,9	0,68	0,67
Pesticide	3 340	—4,7	3 709	— 1,1	0,93	0,90
Polimeri	16 076	+11,7	14 221	+10,4	1,12	1,13
Cauciuc sintetic	3 447	—6,6	1 641	+2,5	2,29	2,09

Dacă se urmăreşte dinamica investiţiilor (anul 1970 = 100), în perioada 1970—1987, se observă că la nivelul anului 1986, volumul investiţiilor l-a egalat pe cel din anul 1970, dar indicele volumului producţiei s-a dublat (aproximativ 200), ceea ce dovedeşte atît creşterea eficienţei investiţiilor cît şi efectele favorabile ale îmbunătăţirii structurii industriei chimice, care a reuşit să crească continuu valoarea de întrebuinţare a produselor.

Chemische Industrie, nr. 3, 1980, p. 10.

G.M.

Exportul de îngrășăminte potasice al R. D. Germania

R. D. Germania a exportat 2,8 mil. t K_2O în anul 1987, ceea ce a reprezentat o creștere, cu 23 500 t față de anul 1986, dar numai 82% din producția anului 1987.
În anul 1986, R. D. Germania a exportat sare potasică în aproape toate țările lumii, cu excepția Australiei și Noii Zeelande. Nu s-au înregistrat fluctuații dramatice în volumul vînzărilor pe diferite piețe, în ultimii 20 de ani; în anul 1987, numai trei țări nu au importat rocă potasică din R. D. Germană și anume, Tunisia, Nicaragua și Martinica.
Absorbind 40,7% din totalul rocii potasice exportate de R. D. Germană, țările socialiste constituie cea mai mare piață pentru acest tip de export, care a totalizat 1,17 mil. t K_2O în anul 1987, cu un ușor declin (9 400 t) față de anul 1986.
Pentru a doua oară consecutiv, R. S. Cehoslovacă a fost cea mai mare importatoare de rocă potasică din R. D. Germană, importul ei totalizînd 404 800 t K_2O.
Exportul către țările Europei Occidentale a crescut în anul 1987, cu 7 000 t (sau 1,2%), ajungînd la 589 700 t K_2O (al doilea importator, ca volum de K_2O) sau 20,4% din totalul exportului.
Exportul către țările Americii Centrale și de Sud au scăzut cu 13 300 t K_2O în anul 1987, sau cu 2,2%, ajungînd la 579 000 t K_2O. Din această grupă de țări, se evidențiază Brazilia, care este o mare piață pentru roca potasică a R. D. Germană; Brazilia a importat 400 700 t K_2O în anul 1956 și 401 900 t K_2O în anul 1987.
Asia se dovedește o piață în continuă expansiune pentru consumul de rocă potasică, exportul R.D.G. pe această relație crescînd cu 47 000 t K_2O în anul 1987, volumul total atingînd 446 800 t K_2O. India este cel mai mare importator de rocă, ocupînd locul trei în lume, la consumul propriu. India cumpără din R.D.G. 280 000 t K_2O (anul 1987), sau cu 6 300 t mai mult față de 1986. Numai India importă 63% din totalul exportului R.D.G. către țările asiatice.

Phosphorus & Potassium, nr. 154, mart. -apr. 1988, p. 6.

G.M.

Materiale ceramice fără oxizi

Ceramica fără oxizi cuprinde, deocamdată, materiale bazate pe siliciu, aluminiu, titan, zirconiu, materialele obținute pe această bază fiind cunoscute și sub denumirile de carbid, boride (boruri) și nitruri.
Se apreciază că, în perioada 1985/1986, comerțul mondial cu ceramică tehnică a atins 13 mrd. DM, din care ceramica fără oxizi a reprezentat 5,4 mrd. DM (5% din total).
Carbura de siliciu este un produs de mare tonaj; numai în Olanda, de pildă, în localitatea Delfzijl se fabrică 50 000 t/an. Firma Lonza, din R. F. Germania produce, la rîndul ei, 25 000 t/an cu instalațiile amplasate în localitatea Waldshut.
Reacția, bine cunoscută, care stă la baza procedeului este următoarea: $SiO_2+3C \rightarrow SiC+2CO - 618$ kJ, reacția fiind energointensivă. Pe baza acestui criteriu, vechiul procedeu Acheson a fost perfecționat (noua denumire fiind ESK) și consumul energetic redus. Principalele utilizări ale carburii de siliciu rămîn în domeniul metalurgiei (material refractar), construcției de mașini (ca material necesar proceselor de șlefuire), la realizarea unor dispozitive care lucrează în condiții de temperaturi ridicate.
Pulberea de SiC se sinterizează în prezența Al și Co, la temperatura de 2 000°C sau chiar mai ridicată.
Pulberea de SiC poate fi compactizată la presiune ridicată (formare izostatică) sau în vacuum în altă tehnică de prelucrare, pentru a da piese gata fasonate.
Materialele sinterizate rezistă la temperaturi ridicate și presiuni mari de lucru. Stabilitatea dimensională este foarte bună. Adăugînd la aceste proprietăți favorabile produsului și faptul că rezistă bine la condiții de coroziune, oxidare, se explică multiplele utilizări ale acestui material. Astfel, se folosește la confecția de rezervoare pentru pompe, lagăre, duze, țevi pentru presiune și temperaturi ridicate etc. Cercetări se desfășoară spre a extinde domeniile de utilizare la confecția reperelor pentru turbinele ce funcționează la temperaturi ridicate de lucru.
Borul tehnic se obține electrotermic din oxid de bor și cocs. Borul tehnic desemnează halogenurile de bor, nitrurile (nitridele), borurile (boridele), boranii (proveniți din carbura de bor).
Carbura de bor nu are aceeași duritate ridicată ca și SiC; nitrura de bor cristalizează în sistem cubic și se caracterizează prin duritate foarte ridicată. Pulberea și pastilele, de asemenea produse, sînt utilizate ca materiale de șlefuit.
Din pulbere sinterizată — la presiune și temperatură ridicate — se realizează duze pentru gaze, ce funcționează în condiții extreme, ca de exemplu, duze ce vehiculează fluidul pentru procesele de sablare.
Carbura de bor (izotopul B^{10}) își găsește utilizări în tehnica nucleară, ca paravan pentru neutroni. Poate fi fasonată sub formă de role, roți, scripeți etc., cu utilizări în tehnica nucleară, în echipamentele de siguranță a funcționării, de reglare a procesului specific reactorilor nucleari.
Carbura de bor poate fi folosită ca material de armare în tehnica prelucrării materialelor plastice, fiind apreciat în obiectele ce trebuie să prezinte o rezistență mare la impact (blindaje diverse), fiind mai ușor decît oțelul.
În funcție de calitatea materialelor cuprinse sub denumirea de „bor tehnic" prețul acestuia variază de la 40 la 300 DM/kg, în funcție de calitatea materialului.
Nitrura de siliciu se obține din clorsilani și amoniac. Produsul rezultă, de obicei, sub formă de pulbere, cu formula Si_3N_4, care se sinterizează la produse finite prin tehnica presării izostatice.
Este folosit la confecția cuțitelor de tăiat fibre sintetice, la prelucrarea metalelor, la fabricarea matrițelor, dispozitivelor de ștampat, lagăre, matrițe pentru presare-sinterizare la temperatură ridicată etc. Fiind rezistentă la temperatură ridicată, își găsește utilizări în metalurgia feroasă și neferoasă (la metalurgia Zn, Al etc., fiind rezistentă în contact cu topiturile acestora. Din nitrură de siliciu se confecționează piese pentru echipamentul de fabricare a siliciului pur, duze de tăiat cu flacără sau plasmă, duze de sudură. În domeniul electrotehnicii, are rol de izolant electric.
Largi perspective se deschid acestui tip de material la realizarea motoarelor, ca repere la turbinele de gaz, dar și ca pistoane, repere de ventile, inele de etanșare, segmenți la pistoane, lagăre etc. Se fac încercări ca întreg blocul motor să fie confecționat din Ni_4Si_3, la automobilele Jaguar, din Marea Britanie.
Grafitul alb. Nitrura de bor obținută din oxid de bor și amoniac, cristalizează în formă cubică fiind similară diamantului. Din cauza culorii se numește „grafit alb". Se obține sub formă de pulbere, care se fasonează în produse finite, prin presare izostatică.
Tipologia calitativă este largă: se obțin produse care se comercializează la prețuri ce variază de la 50 la 150 DM/kg. Este folosit în electrotehnică, fiind apreciat pentru proprietățile sale dielectrice, la confecția matrițelor (formelor) pentru turnarea metalelor, sărurilor topite, amestecurilor de sticle, în metalurgie sau în energetica nucleară, ca absorber pentru neutroni.
Nitrura de aluminiu se utilizează sub formă de folie sau folie metalizată în vacuum înaintat, la temperatura la 1 500°C, cu utilizări în industria electrotehnică. Se fasonează și sub formă de piese sinterizate.
Nitrura de bor, nitrura de calciu, borura de titan sînt alte produse derivate ale clasei ceramice fără oxizi, ale căror proprietăți generale se încadrează în cele descrise anterior; domeniile de utilizare sînt specifice proprietăților fizice, mecanice și termice.
Diborura de zirconiu este folosită la realizarea duzelor rachetelor și la protecția camerelor de ardere în tehnica spațială.
Hexaborura de calciu este folosită în metalurgie ca dezoxidant, ca material abraziv folosit la șlefuirea metalelor și ca barieră de neutroni în tehnica nucleară.
Hexaborură de europiu este folosită în tehnica nucleară.

Chemische Industrie, nr. 4, apr. 1988, p. 42.

G.M.

Comerțul cu produse chimice al R. F. Germania

Dacă se analizează importul total de produse chimice al R. F. Germania (tabelul 1) se constată că, față de anul 1986, în anul 1987, importurile și exporturile (deci total comerț exterior) au rămas relativ constante, ceea ce indică o mare stabilitate a pieței străine pentru produsele chimice din și spre R. F. Germania.

Țările membre C.E.E. rămîn principalul partener de import al R. F. Germania ca și partener de export (cu aprox 50% din totalul exportului).

În perioada de referință din tabelul 1, structura indicelui producției este cea redată în tabelul 2.

La întocmirea tabelului 2 au fost folosite prețuri constante (comparabile); în realitate, prețurile s-au modificat de la un an la altul, indicele prețului produselor chimice în R. F. Germania în perioada 1980—1987 fiind cel prezentat în tabelul 3.

Prețurile, cu excepția celor din domeniul industriei prelucrătoare pentru bunuri de consum, a scăzut, în general, tendință comună cu cea a țițeiului și gazelor naturale.

În anii 1986—1987, industria chimică a realizat 140,0 și, respectiv, 140,5 mrd. DM, consumul intern situîndu-se la 108,8 și 108,9 mrd. DM în această perioadă.

Tabelul 1

IMPORTUL ȘI EXPORTUL DE PRODUSE CHIMICE AL R. F. GERMANIA ÎN PERIOADA 1986—1987, mil. DM

Țara	Import			Export		
	1986	1987	%	1986	1987	%
Franța	6 323,8	6 358,9	+ 0,6	7 911,2	7 878,2	— 0,4
Belgia/Luxemburg	5 393,9	5 002,0	— 7,3	5 198,1	5 384,2	+ 3,6
Olanda	7 320,4	7 336,8	+ 0,2	6 647,3	6 698,0	+ 0,8
Italia	2 486,0	2 687,4	+ 8,1	7 686,1	7 440,8	+ 3,2
Anglia	4 033,1	4 296,7	+ 6,6	5 211,3	6 612,7	+ 7,7
Irlanda	404,8	408,4	+ 0,9	417,2	388,0	— 6,8
Danemarca	497,3	486,5	— 2,2	1 553,3	1 534,8	— 1,2
Grecia	22,7	20,7	— 8,9	639,8	642,4	— 4,1
Portugalia	139,1	109,9	—21,0	567,9	622,4	+ 9,6
Spania	519,2	531,2	+ 2,3	1 858,6	2 106,1	+13,3
TOTAL C.E.E.	27 140,1	27 240,3	+ 0,4	27 494,4	28 553,7	+ 2,9
Austria	1 072,1	1 094,7	+ 2,1	3 059,1	3 185,4	+ 4,1
Elveția	2 931,6	2 970,1	+ 1,3	3 763,8	3 733,5	— 0,8
Norvegia	299,0	270,0	— 9,7	624	569,3	— 8,8
Suedia	841,0	816,7	— 3,8	1 635,5	1 668,8	+ 2,0
Finlanda	223,8	140,1	—15,0	853,2	859,5	+ 0,7
TOTAL AELS	5 173,1	5 147,9	— 0,5	9 000,3	10 053,8	+ 0,9
S.U.A.	3 582,2	3 391,0	— 4,0	4 324,6	4 243,5	— 1,9
Japonia	1 898,8	1 830,1	— 0,9	2 335,4	2 511,7	+ 7,5
U.R.S.S.	226,1	201,7	—10,6	1 562,1	1 505,2	— 3,6
Polonia	137,7	129,8	— 5,7	531,1	599,9	+ 5,4
Cehoslovacia	286,3	272,3	— 4,9	480,1	489,7	+ 2,0
Ungaria	175,7	168,1	— 4,3	726,6	656,5	— 9,4
Bulgaria	27,6	27,7	+ 0,5	282,5	331,4	+17,3
TOTAL EUROPA	1 009,8	907,3	—10,1	3 778,3	3 704,1	— 1,9
TOTAL ASIA	310,5	308,1	— 3,3	808,8	839,9	+ 5,1
ȚĂRI OPEC	193,1	214,9	+11,0	2 243,2	2 160,3	— 2,8
TOTAL MONDIAL	40 880,2	40 712,0	— 0,4	72 028,2	72 380,7	+ 0,5

Tabelul 2

STRUCTURA INDICELUL PREȚULUI INDUSTRIEI CHIMICE A R. F. GERMANIA, 1980 = 100

	1980	1987	%
Industria chimică, total	110,7	112,7	+2,2
din care:			
— industria anorganică	94,6	94,8	+0,9
— industria organică	112,6	117,9	+4,7
— industria produselor chimice speciale	116,4	120,7	+3,7
— industria prelucrătoare a bunurilor de consum	110,9	111,1	+1,0

Tabelul 3

STRUCTURA INDICELUL PREȚULUI INDUSTRIEI CHIMICE A R. F. GERMANIA, 1980 = 100

	1980	1987	%
Industria chimică, total	114,6	110,9	—3,2
din care:			
— industria anorganică	120,8	113,6	—3,5
— industria organică	95,8	87,5	—8,7
— industria produselor chimice speciale	118,6	114,4	—3,1
— industria prelucrătoare a bunurilor de consum	121,5	112,7	+0,9

Tabelul 4

PRINCIPALELE PRODUSE DE MARE TONAJ OBTINUTE DE INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R. F. GERMANIA ÎN PERIOADA 1986—1987

Denumirea produsului	Producția realizată în anul:		
	1986	1987	%
Clor, mii t	3 426,2	3 424,2	−0,1
Acid sulfuric, mii t SO_3	3 353,0	3 334,4	−0,6
Amoniac de sinteză, mii t N	1 570,0	1 930,9	+23,0
Etilenă, mii t	2 660,8	2 782,6	+4,6
Îngrășăminte chimice azotoase, mii t N	1 040,2	1 060,8	+2,0
Îngrășăminte chimice fosfatice, mii t P_2O_5	384,0	393,3	+2,4
Pesticide, mii t	154,2	131,2	+14,1
Polietilenă, mii t	1 271,1	1 356,2	+6,7
PVC, mii t	1 242,2	1 322,8	+6,5
Lacuri și vopsele, mii t	1 329,5	1 353,4	+1,8
Acoperiri, hidroizolații pentru clădiri (bitum), mii m^2	167 870	175 363	+4,1
Produse farmaceutice de uz uman, mil. DM	15 495,9	15 891,3	+2,8
Detergenți universali, mii t	711,2	738,0	+3,8

Specific acestei industrii este cota mare destinată exportului, de peste 50% (tabelul 3); importul reprezintă puțin mai mult de 1/3 din totalul producției.

Principalele produse de mare tonaj fabricate în anul 1987 (și comparativ cu anul 1986) sînt redate în tabelul 4.

Industria chimică este puternic regăsită — prin efectele sale pozitive — în toată economia națională. Iată unele exemple de asemenea „difuziune" a chimiei restul ramurilor economice:

— în greutatea fiecărui vagon de cale ferată de pasageri se regăsesc 100 kg materiale plastice, sub forma a 900 repere. Masa polimerilor reduce cu 10% greutatea totală a vagonului;

— 15% din greutatea Airbusului este reprezentată de cele 320 kg polimeri ce au rolul de a reduce consumul de energie: 1100 din reperele acestui avion sînt realizate din materiale compozite, armate, unele, cu fibre de carbon;

— s-au realizat 20 000 aparate de dializă, destinate sănătății oamenilor, aparate confecționate din polimeri propri;

— investițiile au totalizat 7 mrd. DM în anul 1987;

— cercetarea a avut repartizată suma de 9 mrd. DM, din care 96% din suma totală a fost asigurată de stat.

Chemische Industrie, nr. 5, iun. 1988, p. 10.

G.M.

• tehnico-științifice

Reducerea emisiilor de NO_x din efluenții reziduali ai instalațiilor de acid azotic

Tehnologia instalațiilor actuale se bazează pe procesul de oxidare a NH_3 în fază gazoasă cu aer, recurgîndu-se la un catalizator de Pt. Se formează oxid de azot (NO) care este, ulterior, oxidat la NO_2. Sub formă de dimer (N_2O_4), bioxidul de azot se absoarbe în apă, pentru a da acid azotic.

Deoarece, atît oxidarea, cît și absorbția sînt procese influențate semnificativ de presiune, licențele de fabricație sînt denumite după regimul de presiune al celor două faze tehnologice.

Obținerea NO_x. La proiectarea fazei de oxidare-absorbție, se urmărește, în primul rînd, obținerea producției la concentrație înaltă a HNO_3 și apoi necesitatea de a obține abgaze cu concentrație scăzută de NO_x. Acest ultim obiectiv se realizează prin adăugarea de aer suplimentar, care maximizează eficiența absorberului. Dacă se adaugă prea puțin aer secundar, se reduce viteza de oxidare a NO la NO_2, deoarece scade presiunea parțială a oxigenului; dacă se adaugă prea mult aer, se reduce viteza de absorbție și de oxidare, deci scade eficiența absorbției, NO_2.

Sistemele moderne de absorbție la presiune permit atingerea unei eficiențe de peste 99%.

După absorbție, abgazele (gazele reziduale) care conțin, în special, N, H_2O (vapori), oxigen și NO_x se preîncălzesc și expandează într-o turbină pentru recuperarea energiei și antrenarea compresorului din instalație.

Concentrațiile obișnuite ale gazului de purjă (abgazelor) sînt următoarele:

— azot 85—99%
— oxigen 0—15%
— NO_x 10 000—1 000 p.p.m.
— alte gaze (CO, CO_2) 0—2%

Cînd acest gaz, diluat de multe ori cu aer, se elimină în atmosferă prin coșul de evacuare, se observă deasupra acestuia o culoare brună caracteristică substanței NO_x.

Tratarea gazului de purjă. În instalațiile noi, faza de absorbție se proiectează, în general, să funcționeze la presiunea de 8 bari corespunzătoare unui maxim de NO_2 absorbit. La instalațiile vechi, presiunea din acest sistem nu poate fi modificată ușor, și de cele mai multe ori, soluția practică este instalarea unui echipament suplimentar pentru a trata excesul de NO_x din gazul de purjă. Unele dintre aceste sisteme care se aplică în marile instalații pot fi instalate în timpul opririi pentru modernizare a instalațiilor actuale.

Sînt cunoscute patru tipuri de procese care pot fi utilizate pentru a reduce concentrația emisiilor:

— extinderea procesului de absorbție;
— reducerea catalitică (selectivă și neselectivă);
— absorbția chimică/fizică;
— adsorbția.

NO_x este recuperat ca HNO_3 în sistemele de extindere a absorbției și în sistemele de adsorbție, unde NO_x se adsoarbe/desoarbe într-un sistem suplimentar de absorbție cu acid azotic slab concentrat. Reducerea catalitică a NO_x duce la distrugerea acestuia și convertirea la apă și azot.

Absorbția fizică este, în mod obișnuit, pusă în legătură cu un lichid de spălare, care transformă NO_x, într-un produs secundar netoxic.

Extinderea absorbției implică volume mari de gaz ce urmează a fi absorbite, sau reducerea temperaturii de absorbție. Ambii factori fac procesul de absorbție mai eficient. Principalul dezavantaj al extinderii absorbției este creșterea dimensiunilor turnului de absorbție.

Ca soluție alternativă, se adaugă cel de-al doilea turn. Agentul de absorbție este acidul azotic, nu apa, ca în procedeul CDL-Vitek aparținînd firmei Foster Wheeler sau firmei Reading din Marea Britanie. Tot acidul azotic — ca mediu de absorbție — este soluția adoptată și în procedeul Bolme, operat de Humphreys & Glasgow din Londra, care acceptă ca limita concentrației de NO_x la intrarea în turn să fie de 2 500—3 000 p.p.m. Procedeul Weatherly a fost dezvoltat de firma Weatherly Inc. Atlanta, S.U.A. și poate fi folosit atît în instalațiile noi, cît și în cele modernizate. El presupune creșterea volumului și numărului talerelor din absorber. În prezent, creșterea volumului este menținută la valori reduse prin scăderea temperaturii de operare a absorberului.

Talerele din partea inferioară a coloanei de absorbție sînt răcite (40% din totalul talerelor) cu apă normală, iar restul de 60% cu apă la temperatura de 2—7°C.

Partea de sus a coloanei se răcește cu un sistem de freon, sau prin evaporarea amoniacului.
Acest procedeu se recomandă a fi aplicat în instalațiile ce funcționează la presiune mai mare de 9 bari. În prezent, 14 instalații sînt în funcțiune, bazate pe acest procedeu, inclusiv instalația de fabricare a acidului azotic, cu capacitatea de 225 t/zi din localitatea Vicksburg, MS., S.U.A. Sînt în operare instalații pe acest sistem în Anglia, Australia, Taiwan și R. P. Chineză.

— *Procedeul Rhône-Poulenc.* Tehnologia pentru High Efficiency Absorbtion a fost brevetată de firmă în anul 1975. Ea poate fi adoptată în noile instalații sau ca proces nou în instalațiile modernizate. Deoarece viteza reacției dintre apă și NO_x este în funcție de presiunea parțială a NO_2, viteza scade către sfîrșitul absorbției, astfel încît faza de oxidare a NO limitează viteza reacției principale. În mod normal, se compensează acest fenomen prin prevederea unui spațiu mort în interiorul turnului de absorbție, pentru a permite realizarea procesului de oxidare.

Firma Rhône-Poulenc a găsit prin experimentări că mecanismul de control al oxidării NO este formarea și oxidarea intermediară a HNO_2 în fază lichidă și absorbția NO_x pentru a da HNO_3, deci suma următoarelor reacții:

$$H_2O + NO + NO_2 \leftrightarrows 2HNO_2$$
$$6HNO_2 \leftrightarrows NO_x + 2H_2O + 2HNO_3$$

Procedeul Rhône-Poulenc poate înlesni desfășurarea reacției în fază lichidă a HNO_2 pentru a se oxida la HNO_3, via H_2O_2.
În consecință, trebuie prevăzută necesitatea unui spațiu suplimentar în coloana de absorbție pentru reacția de oxidare. Ca urmare, înălțimea coloanei nu va crește, și nu vor fi afectate cheltuielile de investiții; dimpotrivă, față de sistemele anterioare, costul coloanei va fi mai redus. Coloana HEA a firmei Rhône-Poulenc (High Efficiency Absorption) poate fi amplasată alături de coloana de absorbție existentă din instalația care se modernizează și de la care primește gaze.

Apa de proces este alimentată la partea superioară a turnului, HNO_3 diluat este vehiculat cu o pompă, în următoarea coloană de absorbție.

Rhône-Poulenc recomandă ca sistemul HEA să fie folosit împreună cu un sistem de reactor DCN (reducerea catalitică cu amoniac), care asigură încadrarea efluenților gazoși în prevederile standardelor de calitate a mediului înconjurător. Schema propusă de firmă Rhône-Poulenc realizează prevederile standardelor de protecția mediului la costuri reduse de producție.

Sistemul HEA realizează o concentrație constantă a NO_x în gazele de alimentare a reactorului DCN, ceea ce contribuie la uniformitatea consumului de NH_3 în instalație, la reducerea procesului de poluare a mediului în timpul pornirii instalației. Reactorul DCN poate fi operat și ca instalație de sine stătătoare putînd ajuta la creșterea cantității de HNO_3 obținut în întreaga instalație industrială.
Prima instalație care a inclus în schema ei o unitate HEA a fost construită în Grecia, în anul 1985, și ea reduce concentrația NO_x de la 2 500 la 200 p.p.m., debitul gazului fiind de 30 000 mc/h, presiunea de 3,5 bari.
În prezent, sînt în funcțiune 5 instalații HEA, ultima fiind construită tot în Grecia: tratează 28 000 Nm^3/h de gaze de purjă, la presiunea de 4,1 bari, pentru a reduce concentrația NO_x de la 1 800 la 200 p.p.m.
Adsorbția NO_x pe un pat fix solid a fost de mult timp propusă, dar metoda nu s-a extins. A fost propus și un procedeu sub presiune oscilantă (PSA), după care funcționează o instalație din anul 1976 la tratarea abgazelor.
În mod normal, carbonul activ sau sitele moleculare sînt foarte eficiente (randament de peste 95%), dar adsorbanții trebuie regenerați prin desorbție termică sau la presiune redusă (în cazul sitelor moleculare).
Procesul de adsorbție/regenerare este discontinuu, deci trebuie prevăzute două instalații în schema tehnologică.
Există și un procedeu „umed" de adsorbție, dezvoltat de firma COFAZ din Paris, procedeu ce se aplică în 12 instalații de fabricat HNO_3 și instalații de nitrare.
— Procedeul Nissan Engineering este tip PSA, fiind elaborat de firma Nissan Engineering din Japonia. Gazul de purjă este răcit la temperatura de 10°C, cu ajutorul unui flux de saramură, iar condensul ce se formează este returnat la instalația de acid azotic. Gazul se introduce, la rîndul său, într-un număr de absorbere, care conțin un agent de uscare, de tipul sitelor moleculare. În primul adsorber, umiditatea este adsorbită în întregime, aici, NO se oxidează la NO_2, din cauza efectului catalitic al sitelor moleculare. Temperatura de operare este cea a mediului.
Gazul astfel tratat este dirijat la faza de acid azotic. O parte din gaz este comprimat și încălzit într-un preîncălzitor la temperatura de 315°C și folosit la regenerarea adsorberului. Umiditatea și NO_2 desorbite din acest gaz cald se returnează, via un răcitor, în coloana de absorbție a HNO_3.
Procedeul descris poate reduce conținutul de NO_x din gazul de purjă sub limita de 10 p.p.m., poate recupera hidrocarburile nearse, CO și umiditatea. Cantitatea de NO_x recuperată (îndepărtată) nu este influențată cînd conținutul de oxigen în gazul de purjă crește peste 1%.
Pentru a se introduce procedeul Nissan în instalațiile existente, nu sînt necesare modificări în instalația de HNO_3, procedeul propus fiind foarte flexibil. El este aplicat într-o instalație cu capacitatea de 250 t/zi HNO_3, aparținînd firmei Nissan Chemical Ind. din Japonia și la o instalație din S.U.A.

— Procedeul COFAZ. Unul dintre dezavantajele regenerării termice a cărbunelui activ sau a sitelor moleculare este acela că inițiază formarea HNO_3 care, la rîndul său, distruge progresiv mediul de adsorbție. În procedeul COFAZ, se consideră că se poate asigura o îndepărtare satisfăcătoare a NO_x prin punerea în contact a gazului de purjă cu un absorbant de tip cărbune (carbonaceus), care este pulverizat simultan cu apa sau cu soluția apoasă de HNO_3. În aceste condiții, nu se degradează mediul de adsorbție și nu este nevoie de echipament suplimentar pentru regenerarea termică.
În procedeul dezvoltat de firma COFAZ, se folosește un agent de purificare de tipul cărbunelui activ. Gazul de purjă trece peste acest strat depus într-un utilaj de tip tambur, efluentul lichid fiind pulverizat în contracurent sau echicurent cu apa de proces, care conține o cantitate mică de soluție diluată de HNO_3, recirculat. Aici, o parte din NO conținut în NO_x se adsoarbe și reacționează cu oxigenul prezent în gazul de purjă (1—6% vol.) pentru a forma NO_2, care se adsoarbe, la rîndul său, pe cărbunele activ concomitent cu NO_2 conținut în NO_x. NO_2 adsorbit reacționează cu apa, formînd HNO_3 și NO.
Din purificator, amestecul de gaz și lichid este trimis la un separator, în timp ce o parte din efluentul lichid se returnează la purificator, iar restul se reciclează la coloana principală de absorbție.
Efluentul gazos trece printr-un reîncălzitor, înainte de a fi trimis la turbina de recuperare a energiei.
Dacă în gazul de purjă nu există oxigen, NO nu poate fi oxidat, sau numai NO_2 poate fi recuperat (îndepărtat), dar aerul poate fi adăugat, pentru a remedia această lipsă.
O instalație care funcționează după procedeul COFAZ este operată la o fabrică de HNO_3, care are capacitatea de 200 t/zi acid azotic cu concentrația de 58% și al cărei gaz de purjă (debitul de 2 700 m^3/h) cu presiunea de 3,2 bari conține, inițial, 1 700 p.p.m. NO_x, din care aproximativ 50% este format de NO_2. Instalația are o zestre de 30 m^3 cărbune activ, care este pulverizat cu 17 m^3/h acid foarte diluat. Analizele tipice de proces indică o concentrație de 900 p.p.m., NO_x din care 100 p.p.m. este reprezentată de NO_2, randamentul de reducere a concentrației de NO_2 este mai ridicat decît 88%. Căderea de presiune este mică (20—30 milibari) avantajată de o secțiune mare a patului de absorbție.

Absorbție fizică și chimică. Recurgerea la un agent de absorbție într-un scruber (de tipul soluției alcaline de NaOH, NH_4OH etc) este, probabil, cea mai simplă și mai eficace metodă de tratare a gazului de purjă.
Dacă pe piața locală există cereri pentru $NaNO_2$ sau $NaNO_3$, atunci soluția de NaOH este cea mai indicată a fi folosită la tratarea gazului de purjă. Utilizarea

NH_4OH este posibilă, dar NH_4NO_3 obținut este periculos în exploatare, produsul fiind instabil. Din compoziția azotatului de amoniu, NO_x poate fi recuperat și recirculat prin descompunere termică.

Și soluția de uree poate fi folosită, dar trebuie ținut seama de faptul că ureea este un produs scump și distruge NO_x.

— Nissan Engineering este un procedeu de absorbție alcalină dezvoltat de firma Nissan Engineering în cîteva variante tehnologice. În cea mai simplă variantă, NO și NO_2 sînt absorbiți în NaOH și $NaNO_2$. În acest caz, raportul molar: $NO:NO_2 = 1$, dar, în general, în cazul de purjă, concentrația $NO > NO_2$. În scopul ajustării raportului molecular, NO_2 — ca gaz bogat provenit din instalația de HNO_3 — trebuie să fie amestecat cu gazul de purjă. Absorbția se petrece, de obicei, în 2—3 coloane. Azotitul de sodiu trebuie comercializat, cel mai economic, sub formă de soluție.

Procedeul Nissan poate fi folosit la modernizarea instalațiilor ce funcționează la presiune joasă. Ca alternativă, în locul reglării raportului molar $NO:NO_2$, se reduce conținutul de NO din gazul de purjă prin oxidarea cu permanganat de potasiu la NO_2. Acest proces de absorbție se petrece în două coloane.

În prima coloană, se face spălarea simplă cu NaOH, pentru a se obține $NaNO_2$; în cea de-a doua, are loc procesul oxidării și absorbției: NO_x este absorbit în soluția de $NaOH/KMnO_4$ formîndu-se, ca urmare, $NaNO_3$ și MnO_2. Se recuperează precipitatul de MnO_2 prin contactarea acestuia cu acid sulfuric și separarea sulfatului de mangan pe un filtru presă. Metoda descrisă poate fi aplicată pe scară redusă, în instalații de presiune joasă și cu sarcină de reducere a NO_x mai mare de 95%, sarcină ce poate fi asigurată la parametri constanți.

O instalație ce funcționează pe baza acestui principiu este în operare în localitatea Toyoma, aparținînd firmei Nissan Chemical Industries Ltd.

Procedeul Davy McKee Zimmers. Absorbția/desorbția fizică (PAD) este procedeul oferit de firma Davy McKee Zimmers din Frankfurt — R. F. Germania și care poate fi utilizat la tratarea gazului de purjă ce conține 500—2 000 p.p.m. NO_x provenit din instalațiile de medie presiune. În acest proces, gazul de purjă intră într-un vas separat sau în coloana cu talere, la partea superioară a acesteia, unde are loc procesul de absorbție.

Aici, este spălat cu acid azotic diluat, răcit, iar NO_x se dizolvă fizic în acidul recirculat, pînă se asigură echilibrul fizic. Efluentul bogat în NO_2 este încălzit într-un schimbător de căldură și degazat, folosindu-se aer secundar, fază ce se petrece într-o coloană separată.

Aerul secundar care conține NO_x este recirculat prin amestecare cu fluxul ce provine de la oxidarea amoniacului, și anume, de la coloana de absorbție. Acidul slab, rezultat de la coloana de degazare este recirculat, via schimbător de căldură, la partea superioară a coloanei de absorbție fizică.

— Reducerea catalizată a gazului de purjă a fost propusă ca metodă și pentru neutralizare NO_x de către Fauser, în anul 1924. Metoda presupune adaos de combustibil, sub limita de inflamabilitate, în efluentul gazos, pentru a se obține, în final, azot și vapori de apă. Mulți combustibili, ca hidrocarburile și oxigenul, reacționează cu oxigenul prezent în gazul de purjă, dar procedeul nu este selectiv. Neselectivitatea duce la pierderea combustibilului. De exemplu, reacțiile ce au loc în cazul adaosului de CH_4 în gazele de purjă sînt următoarele:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_4 + 4NO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 2N_2$$
$$CH_4 + 2NO_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + N_2$$

Ca reactant, în acest proces poate fi folosit și amoniacul introdus peste un strat de catalizator și care reacționează după modelul:

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$
$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

Reducerea neselectivă. În acest proces, catalizatorul este, de obicei, Pt, V_2O_5, oxizi de fier, oxizi de titan. Cantitatea de combustibil necesară este stabilită stoichiometric, corespunzător reducerii întregii cantități de oxigen (liber sau combinat) conținut în gazul de purjă. Se acceptă un excedent de 0,5% vol. CH_4, față de cel necesar teoretic.

Din proces rezultă, pe baza acestui exces de 0,5% O_2, și o anumită cantitate de CO (pînă la concentrația de 1 000 p.p.m.) și HCN — care devine un poluant periculos.

Combustibilii sub formă de hidrocarburi se preîncălzesc, pentru a ajunge să autosusțină reacția de reducere în zona catalizatorului. Temperatura de lucru depinde de natura combustibilului utilizat, ca de exemplu:

— gaz natural 450—480°C;

— propan 340°C;

— hidrogen rezidual 250°C;

— nafta 340°C.

Temperatura cea mai scăzută se obține în prezența hidrogenului (150—200°C), dar acest combustibil este scump.

Dacă reactorul a fost proiectat să funcționeze în condiții adiabate, toată căldura de reacție se regăsește sub formă de căldură sensibilă în gazul ce iese din reactor.

Dacă se introduce o cantitate insuficientă de combustibil nu se reduce complet NO_2 la NO; se decolorează, în acest caz, într-adevăr gazul de purjă, dar nu se evită caracterul poluant al acestuia. În multe situații, decolorarea este suficientă chiar dacă nu toată cantitatea de NO_x este redusă.

Reducerea completă a NO_x necesită, de multe ori, preîncălzirea gazului, catalizator depus în mai multe straturi pentru a evita supraîncălzirea gazelor și conceperea schemelor de valorificare finală a energiei termice reziduale.

— Procedeul Weatherley. Cele mai multe din instalațiile de fabricat HNO_3, proiectate sau modernizate de firma Weatherley Inc. folosește faza de tratare catalitică neselectivă a gazului de purjă, lucrînd la temperatura gazului de 675—690°C.

Unele instalații funcționează la temperatura de aproximativ 815°C.

— Procedeul DuPont. În procesul de obținere a HNO_3 oferit de firma E.I. Du Pont de Nemours & Co. din Wilmington, S.U.A., gazul de purjă trece printr-o fază preliminară de eliminare a umidității, după care este preîncălzit cu aer, și apoi se împarte în 2 subfluxuri: unul dintre ele este îndreptat către încălzitorul gazului de purjă și încălzitorul turbinei cu gaz, înainte de a fi amestecat cu gaz natural și apoi dirijat către primul strat al reactorului catalitic. Cel de-al doilea flux se amestecă cu gaz natural înainte de a trece la cel de-al doilea strat de catalizator din reactor.

Gazele fierbinți trec din partea de jos a reactorului și expandează într-un expander de recuperare a energiei gazului.

Gazul de purjă expandat este dirijat, în continuare, la reactorul turbinei de gaz, la preîncălzitorul gazului de purjă și, în final, la evaporatorul de amoniac, după care este descărcat, prin coșul de evacuare, în atmosferă.

Reducerea selectivă. În procesul de reducere catalitică selectivă (SCR), amoniacul este agentul de reducere. Temperatura de ieșire a gazului de purjă, după tratare, este scăzută, ceea ce permite să se folosească un echipament relativ simplu și ieftin pentru concretizare industrială.

Temperatura optimă de operare a catalizatorului este, în mod obișnuit, cuprinsă între 250—350°C, dar, uneori, poate ajunge la 400—500°C. Trebuie ținut seama, la aprecierea procedeului, de costul NH_3 și de prezența acestuia în gazul final descărcat în atmosferă (10—20 p.p.m.).

— Procedeul BASF. La începutul anilor 1960, firma BASF AG-Ludwigshafen din R. F. Germania, a început să cerceteze reducerea catalitică a NO_x brevetînd ca agent de reducere — NH_3 și catalizatori de tipul Pd, Rh, Ru, Pt, metale nobile, metale din grupa Fe ca Ni, Fe, Co.

S-a găsit, cu acest prilej, că V_2O_5 și oxidul de tungsten sau oxizii de molibden dau rezultatele cele mai bune. A fost selecționat V_2O_5 depus pe suport de alumină și aplicat industrial.

Prezența unei cantități relativ mici de oxigen (circa 1%) în gazul de purjă este necesară pentru a oxida NO la NO_2.

Procedeul BASF operează la temperatura de 200—250°C, cînd sînt create condiții optime de reacție. Cantitatea de catalizator cerută pentru o anumită concentrație ce trebuie atinsă (a NO_x în gazul de purjă) depinde de compoziția inițială a gazului de purjă, de concentrația NO în acest gaz, de gradul de oxidare impus, de presiune, temperatură și de dimensiunile catalizatorului.

Pe scară comercială, catalizatorul a fost folosit prima dată în anul 1975. Recurgînd la acest proces, la o instalaţie din care rezultă 37 000 Nm³/h gaz de purjă la presiunea de 7,3 bari, cu o concentraţie a NO_x cuprinsă între 500—1 000 p.p.m., se poate ajunge la 50—150 p.p.m., NO_x, la temperatura de reacţie de 270°C. În aceste exemple se consideră că s-a atins un grad de oxidare de 40—50%.

Conţinutul de amoniac în gazul de purjă purificat nu depăşeşte concentraţia de 20 p.p.m., (uzual 5 p.p.m.,) iar concentraţia NO_2 este de 30—50 p.p.m., gazul de purjă evacuat în atmosferă este fără culoare.

Distribuirea uniformă a NH_3 — care este necesar în cantităţi foarte mici, în funcţie de compoziţia gazului de purjă — poate fi realizată prin prevederea pe fluxul gazelor a unor amestecătoare statice, de exemplu.

Temperatura de reacţie se reglează astfel ca aceasta să crească cu 10°/C1 000 p.p.m. NO_x ce urmează a fi redus.

Cea mai recentă aplicaţie se referă la o instalaţie cu capacitatea de 300 t/zi HNO_3, aparţinînd firmei Lonza Ltd. din localitatea Visp, în Elveţia. Gazul de purjă, la presiunea de 3,8 bari conţine în jurul a 100 p.p.m., NO_x înaintea tratării, după tratare, concentraţia NO_x, se reduce la 200 p.p.m.,.

Firma Uhde GmbH din Dortmund, care este licenţiatorul procedeului, a instalat 14 unităţi după procedeul BASF, în instalaţiile modernizate. În aceste aplicaţii, la temperatura gazului de purjă, corespunde o concentraţie de 500—1 000 p.p.m., NO_x; preîncălzirea este necesară (cu două preîncălzitoare) la 216°C. Amoniacul gazos se adaugă la fluxul gazelor de purjă prin intermediul unui dispozitiv de amestecare, după care se admite în reactor. Căderea de presiune în zona catalizatorului este de 0,25 bari. Procedeul poate fi utilizat avantajos la instalaţiile de mici dimensiuni ce funcţionează la presiune medie, unde concentraţia NO_x în abgaze poate fi de 500 p.p.m.

Alt licenţiator al procedeului BASF este Davy McKee Zimmer AG, care a instalat 3 unităţi ce funcţionează la medie presiune.

— Procedeul Chevron Research a fost utilizat comercial prima dată în anul 1976, în două instalaţii de sinteză a NH_3 amplasate la Pittsburgh, S.U.A. şi apoi extins la alte 12 instalaţii, tot în S.U.A.

Procedeul Chevron de tratare a gazelor poate fi aplicat în instalaţiile industriale ce funcţionează la înaltă presiune (la fabricarea acidului azotic) sau în fază de joasă presiune, în zona turbinelor de recuperare a energiei gazului.

Ca istorie, reactorul a fost conceput cu flux descendent pentru a reduce migraţia catalizatorului şi a-i mări viaţa, de la 2 la 7 ani, în funcţie de condiţiile de operare. Un cîmp larg de presiuni (0—100 lb/in²) şi temperaturi (210—500°C) pot fi aplicate la tratarea gazului care conţine între 1 000 şi 10 000 p.p.m. NO_x pentru a se ajunge, în final, la 200 p.p.m., NO_x, sau chiar mai puţin. Reducerea limitei de temperatură sub 210°C duce la formarea posibilă a nitratului de amoniu, care este periculos.

Utilajele de joasă presiune sînt confecţionate din oţel carbon, iar cele din faza de înaltă presiune din oţel inoxidabil.

— Procedeul Didier Engineering de reducere catalitică selectivă oferit de firma Didier Engineering GmbH din Essen, R. F. Germania, s-a aplicat nu numai la instalaţiile de acid azotic, ci şi la instalaţiile de cogenerare, boilere, acid adipic etc. Diferenţa esenţială între domeniile de aplicare este limita temperaturii de reacţie, care poate varia între 265—350°C, în cazul tratării gazelor de purjă provenite de la instalaţiile de sinteză a acidului azotic şi la peste 500°C, în cazul altor aplicaţii.

Geometria catalizatorului diferă în funcţie de aplicaţie; la instalaţiile de HNO_3 este granulat, în timp ce la tratarea gazelor provenite din instalaţiile de cogenerare, catalizatorul este fasonat sub formă de fagure, fiind disponibil sub formă de plăci, în cazul tratării gazelor reziduale de la boilere.

Varianta de proces, HGW-Didier, dezvoltată de Didier cu firma Gaswerk GmbH, recurge la catalizatori pe bază de oxid de crom. Cea mai recentă aplicaţie este realizarea unei instalaţii de acid azotic cu capacitatea de 1 400 t/zi HNO_3, construită pentru firma DSM Meatstoffen, în localitatea Gellen — Olanda. Instalaţia de tratare prelucrează 76 000 Nm³/h gaz de purjă şi este proiectată să reducă concentraţia NO_x de la un maximum de 2 200 la 100 p.p.m., Datele tehnice sînt următoarele:

— debit de gaz de purjă tratat, Nm³/h	76 000
— temperatura gazului, °C	288
— presiunea de operare, bari abs.	4,0
— caracteristica gazelor de purjă, % vol.:	
O_2	3,11
H_2O	1,5
N_2	95,04
NO_x	0,22
NO_2	0,077
— căderea de presiune maximă, bari	0,14
— consum de amoniac, 100%, NH_3, kg/h	137
— NH_3 pierdut în exterior max. p.p.m.	10
— NO_x conţinut în gaz, după tratare, p.p.m., vol.	100

Gazul de purjă este alimentat în reactorul catalitic, după ce a fost preîncălzit cu energie termică preluată de la boilerul din instalaţia de acid azotic. Temperatura se menţine la nivel constant cu ajutorul unui by-pass al fazei de încălzire. Temperatura minimă se menţine la 230°C pentru gazul de purjă şi la 270°C pentru amoniac.

Nitrogen, nr. 171, ian.-febr., 1988, p. 25.

G.M.

Recuperarea sulfului

O sursă de sulf nativ sau elementar mai puţin obişnuită şi mai puţin comercializată este cea vulcanică. Zăcămintele vulcanice care conţin sulf au totuşi un conţinut scăzut de sulf (10—50%S) în comparaţie cu alte surse, şi de aceea trebuie să se folosească procedee industriale eficiente, care să ducă atît la îmbunătăţirea calităţii acestora, cît şi la obţinerea unui grad mare de recuperare. Un astfel de procedeu este Air Sparged Hydrocyclone (ASH), pus la punct în S.U.A. Acest procedeu a fost testat într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de o tonă/oră, şi s-a obţinut o îmbunătăţire a calităţii zăcămîntului printr-o singură trecere ajungîndu-se de la 15—17% S pînă la 90% S, cu o recuperare de 90%. Dacă materialul purificat este trecut din nou prin acest proces, se poate obţine o puritate de 99%.

Avantajele acestui procedeu sînt următoarele: necesită un timp de retenţie mai scăzut (mai puţin decît o secundă), instalaţia este compactă şi poate fi portabilă, poate recupera particulele foarte mici şi este economic chiar la preţul actual al sulfului.

Sulphur nr. 195, mar.-apr. 1988, p. 39

L.B.

Un nou procedeu de alchilare

Societatea Air Products a pus la punct un nou procedeu de ortoalchilare a aminelor, care permite să se obţină, într-o singură etapă şi într-un sistem foarte selectiv, mono- şi diamine aromatice, care conţin grupe alifatice ramificate în orto.

Agentul de alchilare utilizat poate să fie oricare olefină sau cicloolefină ramificată şi catalizatorul este de tip acid, şi nu organometalic, ca la celelalte procedee de fabricare a aminelor de acest tip. Un prim produs obţinut prin acest procedeu va fi tetrabutiltoluendiamina, care este utilizată la presarea prin injecţie cu reacţie a poliuretanilor — poliuree.

Cu ajutorul acestui procedeu se mai pot obţine dialchilanilinele, alchil-5-toluendiaminele—2,4 etc.

Informations Chimie, nr. 287, oct. 1987, p. 121.

L.B.

Vopsele antiradar

Numeroase lucrări au fost întreprinse pentru punerea la punct a unor vopsele care sînt capabile să facă avioanele invizibile la radar. Acoperirile utilizate pînă în prezent pe avioane au constat dintr-un sandwich sau din straturi de ferită (care reflectă undele radar) separate prin straturi de poliuretani transparente la aceste unde şi a căror grosime este calculată astfel încît să se obţină extincţia undelor reflectate. Dezavantajul principal al acestui procedeu constă în faptul că este necesar cîte un strat pentru fiecare lungime de undă, ceea ce obligă la multi-

plicarea straturilor şi pune probleme de greutate şi de aplicare. În plus, s-au putut pune la punct radare cu baleiaj de frecvenţă, care se reglează automat pe lungimea de undă reflectată de obiectiv.
Totuşi, cercetările chimice făcute au arătat că produsele chimice de tipul rodopsinei pot aduce o soluţie originală la această problemă. Unii dintre aceşti compuşi, în special complecşii perclorici ai bazelor Schift provenite din molecule de tip rodopsină, prezintă proprietatea de a absorbi fotonii corespunzînd lungimilor de unde radar, ceea ce provoacă o oscilaţie inversă a ionului percloric, care va reveni apoi la poziţia sa iniţială, cu disiparea unei cantităţi mici de căldură.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1987, p. 122
L.B.

Complecşi cu structura în formă de elice dublă

Un grup de cercetători de la CNRS, Franţa, au sintetizat o nouă clasă de compuşi complecşi de cupru şi oligobipiridine, care posedă proprietatea de a da spontan forma de elice dublă. Această formă a fost studiată, în special, în cazul acizilor nucleici. Structurile în formă de elice au fost întîlnite, de asemenea, în moleculele mici. Determinarea structurii acestor compuşi a permis să se precizeze caracteristicile lor structurale principale şi să fie comparate cu cele ale ADN-ului.
Datorită posibilităţii de a varia parametrii chimici ai complexului (modificarea moleculelor sau a metalului) se deschide o perspectivă promiţătoare chimiştilor pentru a genera după dorinţă substanţe sintetice cu o structură în formă de elice dublă şi să se studieze mecanismul, termodinamica şi cinetica lor de formare, sau disocierea lor, sau poate conduce la sinteza altor compuşi. Aceşti complecşi vor interesa, de asemenea, pe biologi, deoarece ei sînt susceptibili să formeze legături multiple cu ADN şi pot primi la periferia lor grupe biologice active, cum sînt purinele, pirimidinele, acizii aminaţi intercalanţi.

Informations Chimie nr. 289, dec. 1987, p. 72
L.B.

• cooperare-dezvoltare

În Brazilia, societatea Arafertil va construi o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric cu o capacitate de 200 000 t/an.
Investiţia necesară va fi de 22 mil, dolari, iar acidul obţinut se va utiliza în procedeul de fabricare a fosfaţilor solubili.

Sulphur nr. 195, mar-apr. 1988, p. 12
L.B.

Societatea Codelco, Chile, a planificat să mărească capacitatea sa de fabricare a acidului sulfuric. Astfel, în acest an, la Chuquincamata, va intra în funcţiune o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric cu o capacitate de 1 720 t/zi. Producţia va fi utilizată atît pe piaţa internă, cît şi pe cea externă.

Sulphur nr. 195, mar.-apr. 1988, p. 12
L.B.

Grupul Solvay a acordat licenţa sa de fabricare a polipropilenei (homopolimeri şi copolimeri statistici) Indiei. Pe baza acestei licenţe se va construi în districtul Mathura o instalaţie cu o capacitate de 30 000 t/an. Ea va fi alimentată cu propilenă de complexul de la Mathura şi va intra în funcţiune în anul 1990.

Information Chimie nr. 287, oct. 1987, p. 109.
L.B.

Noua instalaţie de producere a acidului citric, cu o capacitate de 25 000 t/an, pe care o va construi societatea Sturge Chemicals va permite să se dubleze capacitatea sa de producere a acestui produs în regiunea Selby. Vechile instalaţii vor fi oprite după intrarea în producţie a acestei instalaţii, în acest an.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1987, p. 109
L.B.

Societatea Degussa va pune în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea apei oxigenate la complexul din Alabama. Instalaţia va avea o capacitate de 36 000 t/an şi a necesitat o investiţie de 80 mil. dolari.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1988, p. 111
L.B.

Un important complex de producere a bisfenolilor (pirocatecol, hidrochinonă) şi a derivaţilor săi (între alţii vanilina şi etilvanilina) va fi construit în S.U.A. de grupul Rhône-Poulenc. Se va utiliza procedeul de hidroxilare a fenolului cu apă oxigenată.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1988, p. 111
L.B.

Societatea Alusuisse — Italia măreşte capacitatea sa de producţie a derivaţilor anhidridei maleice de la Scanzorosciate. O nouă instalaţie de hidrogenare a intrat în funcţiune în anul 1987 şi una pentru reacţia Diels Alder, în anul 1988. Aceste extinderi vor permite societăţii să poată furniza pieţii mondiale anhidride tetrahidroftalică, metiltetrahidroftalică, hexahidroftalică, metilhexahidroftalică, succinică şi metilendimetilentetrahidroftalică. Aceste produse sînt destinate fabricării răşinilor epoxidice, alchidice, poliesterice şi cicloalifatice, esterilor speciali, pesticidelor şi produselor farmaceutice.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1988, p. 112
L.B.

Societatea SCM Chemicals a mărit capacitatea sa de producere a bioxidului de titan de la Bunbury, Australia, de la 40 000 la 77 000 t/an. Noua instalaţie utilizează procedeul cu clor. A necesitat o investiţie de 108 mil. dolari şi a intrat în funcţiune în anul 1988

Informations Chimie nr. 287, oct. 1988, p. 112
L.B.

Noua instalaţie a societăţii Occidental Chemical de la Tacoma va utiliza celule cu membrane pentru a poduce, 600 t/zi clor şi 670 t/zi sodă. Electrolizoarele sînt furnizate de societatea Oxytech System Inc.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1988, p. 112
L.B.

Societatea May and Baker a investit 2,3 mil. lire pentru construirea unei instalaţii de producere a amidurii de sodiu cu o capacitate de 1 000 t/an. Instalaţia a intrat în funcţiune în anul 1988 şi este amplasată la uzina de la Norwich.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1987, p. 112
L.B.

Uzina de polietilenă de înaltă densitate de la Houston, S.U.A., îşi va mări capacitatea cu 48 000t/an, prin îmbunătăţirea utilizării instalaţiilor şi prin ameliorarea procedeului de fabricare. După terminarea acestor operaţii, capacitatea uzinei va ajunge la 680 000 t/an.

Informations Chimie nr. 287, oct. 1987, p. 111
L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Biopolimeri. II

Structura şi funcţiunile biopolimerilor au constituit o permanentă sursă de cunoaştere. Stabilirea legăturilor cauzale dintre aceste două niveluri ale unei noţiuni atît de complexe necesită mult efort, caracteristic structurat. Cel dîntîi element al acestei reconstituiri (căci stabilirea legăturii structură-funcţiune este o reconstituire) îl constituie permanenta considerare a rolului fiziologic al unui anumit tip de biopolimeri, sau, altfel spus, permanenta urmărire a biochimiei acestuia. Această considerare prioritară a aspectelor biochimice atrage după sine două avantaje majore. Primul este un avantaj imediat, care ţine de natura chimică a compusului. Studiul structurii chimice este *ipso facto* un studiu precis, care conduce la rezultate precise. Chiar dacă interpretarea lor mai largă ridică probleme, acestea nu vor putea fi imputate niciodată metodei, şi, de aceea, se poate admite că această cale este preferabilă oricărei alteia. Structura în sine este o realitate suficient definită pentru un chimist şi ea constituie originea evidentă a unui set de proprietăţi din care pot fi selectate relativ uşor cele biocompatibile. Biochimistul poate (ca orice chimist de altfel) să afirme cu precizie ce proprietăţi fizice şi chimice are un anumit compus.

Ideea că în cadrul unui biosistem apar unele noi este corectă şi constituie o cale logică, pe care biochimiştii o urmează. Ideea că în cadrul unui biosistem apar proprietăţi fizice şi chimice absolut noi, care nu mai pot fi asociate în nici un fel cu materia cu care coexistă în timp şi spaţiu este aberantă. Aceasta traduce o concepţie agnostică, căci ea derivă strict din incapacitatea de a separa diferitele funcţii ale unui biosistem pe domenii corespunzînd unor subsisteme şi din neputinţa de a separa diferitele proprietăţi în cadrul aceleiaşi biomolecule. Dar dacă punctul de vedere biochimic ar avea numai avantajul de a stabili numai legătura dintre funcţiune şi proprietate, această muncă pur chimică, deşi precisă, nu ar reprezenta decît aspectul static al problemei. În această direcţie există încă mulţi paşi de făcut dar rezultatele nu sînt imprevizibile. Există însă şi un element cu mult mai caracteristic al punctului de vedere biochimic şi anume cel referitor la desfăşurarea reacţiilor biochimice. Acestea urmează legile chimiei, dar într-un mod compatibil cu necesităţile biosistemelor. Au apărut căi metabolice care au deja o anumită istorie precisă, adică se poate vorbi de localizarea lor în timpul şi spaţiul biologic. Această localizare constituie specificul proceselor biochimice şi deci diferenţa în raport cu procesele chimice paralele care servesc drept valori de referinţă. Diferenţa dintre un proces biochimic şi procesul chimic paralel constituie contribuţia biosistemului în care se desfăşoară procesul biochimic cercetat. Vorbind despre timp şi spaţiu biologic trebuie să existe desigur un punct de vedere nuanţat şi care să permită existenţa unei anumite complexităţi iminente unor dezvoltări ulterioare. Totuşi, anumite elemente minime trebuie considerate cu necesitate. Timpul biologic trebuie să fie conceput în sensul de punct al evoluţiei biosistemului. În ce moment de la apariţia vieţii şi pe ce drum (poziţia în arborele genealogic) se găseşte biosistemul considerat pentru studiul unui anumit component material? Cum a evoluat pînă în acel moment calea metabolică (din acel biosistem) pe care se află compusul studiat? Altfel spus, care este specificul evoluţiei în timp a compusului în biosistemul dat. Spaţiul biologic este şi el definibil prin mai multe elemente, dar cel mai important factor este stabilirea exactă a poziţiei metabolice a unui compus, faţă de nivelul de organizare a biosistemului care îl conţine.

Din acest punct de vedere, este foarte important să se stabilească dacă este vorba de un component strict specific organismului cercetat, sau de unul care se întîlneşte şi în altele. În acest ultim caz, stabilirea nivelului de generalitate este importantă. Toate aceste consideraţii sînt valabile pentru biomolecule şi prezentarea lor ar fi putut să-şi găsească locul acolo. Acest lucru este numai în parte adevărat, în sensul că ceea ce este valabil pentru o moleculă mică (un aminoacid, un zahar etc.) este adevărat la o putere egală cu gradul de polimerizare a unui polimer. În acest fel, însă s-a creat o imagine destul de limitată a complexităţii problemei biopolimerilor. Pentru o mai bună înţelegere a rolului lor în edificarea şi existenţa biosistemelor, biopolimerii trebuie consideraţi, în primul rînd, din punctul de vedere al structurii lor chimice şi fizice. O primă clasificare consideră drept criteriu monomerul, indiferent de natura sa chimică.

Din acest punct de vedere, întocmai ca şi în chimia macromoleculară, polimerii pot fi homopolimeri şi heteropolimeri, după cum este vorba de repetarea uneia sau a mai multor feluri de unităţi structurale (monomeri). Corespunzător, se vor diferenţia în mod formal două procese de formare a acestor polimeri, respectiv polimerizarea şi copolimerizarea. Dar, în acest sens, este necesar să se reţină că, în cazul majorităţii biopolimerilor, este vorba de o policondensare mai curînd decît de o polimerizare propriu-zisă. Este deci potrivit să se vorbească despre o homopolicondensare şi despre o heteropolicondensare.

Este necesară precizarea că termenul de homopolicondensare în accepţiunea sa generală ar putea sugera formarea unor structuri omogene, inexpresive şi ar fi, deci, surprinzătoare existenţa unor asemenea compuşi în sistemele naturale. Ar exista tentaţia afirmaţiei că este vorba de nişte *lusus naturae*. Dacă repetiţia monotonă a unei unităţi identice în poziţii identice ar fi realitatea, atunci cu adevărat asemenea compuşi ar fi surprinzători ca finalitate biologică. Dacă se va ţine seama de modul real în care asemenea compuşi se pot forma, imaginea perfectei lor omogenităţi structurale începe să sufere anumite deformări. Diferiţi prin chiar poziţia pe care o ocupă în catenă (considerînd cazul simplu al polimerilor binari) monomerii încep să devină, în pofida identităţii structurale chimice, individualităţi distincte. Dacă se are în vedere că fiecăruia îi corespunde în momentul ataşării la structura polimeră, un moment căruia îi corespunde un ansamblu irepetabil şi distinct de elemente cinetice, o anumită poziţie energetică şi deci, de aici, consecinţe traductibile prin poziţia spaţială (desigur în limitele lungimilor şi unghiurilor normale de valenţă), atunci individualitatea monomerilor identici devine o chestiune care ţine de realitate în mod destul de evident (chiar dacă nu întotdeauna vizibil). Dacă se va considera sensul biochimic general al evoluţiei biopolimerilor, se va constata că, sub aspectul omogenităţii structurale, există regula (generală pentru biosisteme) complexităţii crescătoare. Structura unui compus se va complica odată cu evoluţia biosistemului în componenţa căruia se află. De aici şi tendinţa unei neomogenităţi controlate a sistemelor homopolimerice naturale. Deosebit de utilă pentru descifrarea unei asemenea neomogenităţi aservite structurii biosistemului este finalitatea biologică, adică stabilirea utilităţii compusului respectiv. Uneori, acest lucru este dificil, dar, în marea majoritate a cazurilor, asemenea informaţii sînt accesibile. O asemenea situaţie se întîlneşte în cazul polizaharidelor parietale. Această grupă de biopolimeri conţine un număr relativ mare de compuşi, avînd structuri monomerice destul de bine diferenţiate. Polizaharidele parietale au ca finalitate biologică formarea tramei solide a peretelui celular, care îşi asumă rolul de compus fundamental al rezistenţei mecanice pentru celulele plantelor, a majorităţii microorganismelor şi chiar a unor animale (în general inferioare). Cel mai important polizaharid al acestui grup este celuloza, dar este corect să se precizeze că este principalul şi că acelaşi rol îl au în completare pectinele şi hemicelulozele. Înainte de a trece la o prezentare comună (căci toate aceste polizaharide admit multe puncte comune) este potrivit să fie considerată structura celulozei, care, la nivelul principiilor structurale, poate fi considerată, un arhetip şi totodată cel mai elaborat compus din categoria compuşilor macromoleculari care constituie baza materială a rezistenţei mecanice în biosisteme. Din punct de vedere structural, celuloza are următoarele caracteristici: *a.* este formată numai din glucoză (fiind deci un homipolizaharid; *b.* glucoza se leagă numai prin legături 1,4-ß-glicozidice (este deci un compus macromolecular liniar, cu legătură polimeră în consens); *c.* glucoza are structură ciclică piranozică (deci un lanţ ca în alcani, nu format din cicluri plane şi cu o catenă laterală hidroxi-metil, $—CH_2—OH$, nu 1,2-dihidroxi-etil, $—CH(OH)—CH_2—OH$), iar dintre cele posibile o are pe cea scaun, corespunzătoare unei stabilităţi energetice maxime (celuloza naturală este numai *„trans")*; *d.* macromoleculele celulozei se asociază intracatenar prin procese de autosolvatare (legături de hidrogen

reciproce); *e.* macromoleculele celulozei se asociază intercatenar în acelaşi fel ca şi intracatenar (polimolecularitate). Aceste elemente structurale definesc pentru celuloză patru ordine structurale;

1. structură de gradul I, secvenţială, sau aparent polimeră (legături 1,4-ß-glicozidice a unităţilor glucopiranozice); 2. structură de gradul II polimerică sau propriu-zis primară (unităţi celobiozice cu legături 1,4-ß-glicozidice); 3. structură de gradul III de asociere intracatenară (prin legături de hidrogen); 4. structură de gradul IV, de asociere intercatenară (polimoleculară, prin legături de hidrogen).

După cum se poate constata, primele două grade structurale se realizează prin legătură glicozidică (1,4-ß), în timp ce următoarele două, prin legătura de hidrogen. Primele două grade apar mai distincte, în timp ce ultimele două mai puţin (acest fapt este comun mai multor biopolimeri; proteinele manifestă pentru structurile de gradul III şi IV aceeaşi situaţie, deşi sînt heterobiopolimerii cei mai caracteristici biosistemelor). Aceste grade pot să pară, la o primă analiză, cam artificiale, poate chiar didactice, şi, din acest motiv, se impun anumite precizări. Aşa cum s-a precizat, structura nu ajunge pentru a caracteriza biopolimerul. Biochimic, calea metabolică şi poziţia compusului în economia naturală sînt factorii care vor ilustra cel mai bine realitatea conceptului de grad de structurare. Ca şi în tehnica fotografică, este posibil un pozitiv (sinteza) sau un negativ (degradarea). În cazul de faţă, calea cea mai potrivită este negativul, adică biodegradarea, dar operaţia developării, a obţinerii pozitivului (biosinteza), nu mai este, în sine, o chestiune de principiu (căci biosinteza există şi, de asemenea, în mod material, şi structura admisă). Biodegradarea celulozei constituie un model de verificare a concepţiei noastre asupra structurii sale. Acest proces decurge în mai multe etape, indiferent care este provenienţa agentului de bioconversie. Acesta este considerat a fi, în general, un sistem polienzimatic, format din enzime cu specificităţi de substrat diferite, acţionînd secvenţial. Aceste enzime pot avea o specificitate de substrat foarte strictă sau, din contră, pot fi contaminate şi cu speficitatea de substrat a enzimei din etapa următoare. Mult timp, în special la începutul studierii acestei probleme, s-a crezut că este vorba de o chestiune de purificare şi eforturile s-au concentrat în acest sens. În momentul în care a fost posibilă realizarea separării formelor moleculare multiple (în principal prin electroforeză în gel de poliacrilamidă), a fost de asemenea posibil să se constate că se obţineau specii moleculare unice, care, însă, în funcţie de sursă, erau cînd strict specifice (monospecifice), cînd bispecifice (adică aceeaşi moleculă proteică prezenta două tipuri de activitate enzimatică). Acest fapt a evidenţiat necesitatea corelării structurii sistemelor celulozice cu poziţia taxonomică a organismului producător. Au fost posibile chiar unele observaţii asupra biochimiei evolutive în acest domeniu. Degradarea celulozei constituie, totodată, un act de interpretare a structurii acesteia de către organismul care o face prin sinteza unui anumit sistem celulazic. Astfel, sistemele celulazice produse de genul *Aspergillus* au mase moleculare sensibil mai mici decît cele produse de genul *Penicillium*. În această situaţie (prin analogie cu evoluţia multor specii proteice (hemoglobine, citocromi etc.) se poate observa cum taxonul mai evoluat (*Aspergillus*, în cazul de faţă) realizează specia moleculară cu masă moleculară mai redusă, ceea ce traduce două avantaje majore: *a.* o materialitate mai redusă (economie de material, degradabilitate mai redusă, difuzibilitate mai accentuată din spaţiul intracelular spre mediu) şi *b.* o densitate informaţională superioară (adică posibilităţi mult mai mari de coordonare într-un volum material mai redus). În fine, trebuie reţinut faptul că, indiferent de specificitatea de substrat, biodegradarea celulozei de către sistemele celulazice decurge prin următoarele etape servite de componenţi caracteristici:

A. Etapa celulazelor C_1. Acestea, indiferent de mecanismul prin care acţionează, se adresează structurii aşa-zis „cristaline" a celulozei, adică structurii de autoasociere prin legături de hidrogen. Celulazele de tip C_1 degradează structurile de gradul IV şi III. Este una dintre puţinele enzime care desfac nu o legătură chimică ci una intermediară, fizico-chimică; legătura de hidrogen. Rezultatul global al acţiunii acestei enzime este formarea catenelor liniare solvatate.

B. Etapa celulazelor C_x, a doua, constă în desfacerea legăturilor chimice, 1,4-ß-glicozidice pînă la nivelul teoretic al celobiozei (în realitate, este vorba, în majoritatea cazurilor, de formarea oligomerilor inferiori, celodextrinele, cu grad de policondensare cuprins între 2 şi 10). Această etapă se adresează structurii de gradul II şi se opreşte întotdeauna la unitatea binară (celobioza), demonstrînd că sistemele enzimatice recunosc această unitate ca celulă elementară a structurii celulozice. În mod nu chiar întîmplător, datele cristalografice indică pentru celula elementară din structura celulozei tot celobioza. Hidroliza acidă trece şi ea prin această etapă, întîlnind un prag vizibil de dificultate la nivelul hidrolizei celobiozei. Mai mult, procesul invers, (care şi constituie un inconvenient general al tuturor tipurilor de hidroliză a celulozei) duce, în cazul hidrolizei acide, la concentraţii ridicate de celotetroză, celotrioza apărînd în concentraţii relativ reduse. Nu este prima oară cînd reactivitatea chimică este urmată îndeaproape de cea biochimică (biochimia este o parte a chimiei).

C. Etapa celobiazică sau ß-glicozidazică, aşa cum mai este ea cunoscută cu un termen curent, constă în scindarea celobiozei în cele două molecule componente de glucoză. Şi prin acest proces se recunoaşte celobiozei statutul de adevărat monomer al structurii celulozice. În marea majoritate a cazurilor, activitatea celobiazică este principala, dar nu singura activitate enzimatică a celobiazelor. Acestea mai realizează şi hidroliza celodextrinelor, în general cu atît mai greu cu cît creşte gradul de policondensare.

Este deosebit de important să se reţină faptul că majoritatea polizaharidelor parietale manifestă principiul structurii monomere binare (monomer format din două zaharuri simple: 2 hexoze sau derivaţi ai lor, două pentoze sau o hexoză şi o pentoză). Hidroliza acestor compuşi, în mod special cea enzimatică, are ca rezultat final formarea tocmai a acestor structuri dimere, Hidroliza acestor monomeri binari constituie, în sine, o etapă distinctă. De fapt, modelul acesta în trei etape este general pentru biodegradarea polizaharidelor parietale. Deosebit de evident este acest mecanism în cazul hemicelulozelor pentozice, al pentozanilor, sau, mai exact al xilanilor. Acesta este un principiu structural destul de general, care traversează diferenţe mari de omogenitate aparentă a monomerilor, deoarece el se aplică atît homo- cît şi heterobiopomerilor glucidici. Este potrivit să se reţină că, în cazul celulozelor, considerarea heterogenităţii cristaline ar fi de natură să facă evidentă soluţia de continuitate existentă între hexozoni şi pentozoni. Un fapt destinat să ilustreze omogenitatea structurală a polizaharidelor parietale este şi acela că unităţile binare din structura xilanilor sînt, fără excepţie, formate din moleculele cu structură piranozică, în timp ce, în cazul arabanilor, situaţia este, în majoritatea cazurilor, similară, deşi se cunosc şi unii arabani în care unitatea structurală este formată din două molecule de arabofuranoză (în aceste cazuri, chiar şi legătura ß-glicozidică nu mai este 1,4 ci 1,3, însă o asemenea legătură se află uneori şi la hexozani sau la unii derivaţi ai lor). Importantă este însă pentru polizaharidele parietale legătura ß-glicozidică, prin care acestea se dovedesc compuşi structurali (legătura α caracterizează compuşii de rezervă).

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Chimia stării solide. Sînt prezentate pe scurt unele contribuţii ale autorului, din ultimele trei decade, cu privire la chimia stării solide. Sînt expuse diferite aspecte ale subiectului, cum ar fi strategii de sinteză, tranziţii de fază, solide cu defecte ionice, relaţii structură-proprietăţi, suprafeţele solidului, noi fenomene şi noi tehnici. Sînt discutaţi în detaliu oxizii superconductori la temperatură înaltă, datorită interesului mare pe care l-au produs în ultimele luni.

RAO, C.N.R., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 1, ian. 1988, p. 1—8.

T.S.

Noi ecuaţii simple de stare pentru calcularea proprietăţilor volumetrice ale gazelor pure. Au fost exploatate posibilităţile oferite de modelele, simple dar rezonabile, pentru fluide de către ecuaţiile van der Waals şi Redlich-Kwong pentru corelarea şi prezicerea proprietăţilor volumetrice ale gazelor. Atît ecuaţia van der Waals, cît şi ecuaţia Redlich-Kwong se bazează pe modelul van der Waals pentru fluide, după care potenţialul Lennard-Jones de interacţiune între perechi poate fi tratat în mod separat. Ca o consecinţă, ele pot fi scindate într-un termen entalpic, care depinde de forţele de atracţie, şi un termen entropic, care depinde de forţele de respingere. Au fost propuse noi ecuaţii de stare, de gradul trei şi patru, pentru calcularea datelor PVT ale unor compuşi puri. Aceste ecuaţii au fost obţinute introducînd anumite modificaţii în ecuaţiile de stare van der Waals şi Redlich-Kwong, cele mai importante modificări referindu-se la: dependenţa de temperatură a constantei *a* din termenul de atracţie; dependenţa de densitate a covolumului *b* din termenul de respingere. Modificările propuse la modelele van der Waals şi Redlich-Kwong au fost testate prin regresia datelor experimentale obţinute cu 13 fluide, reprezentative pentru diverse clase de compuşi: nepolari, polari, molecule legate prin hidrogen etc. Rezultatele obţinute în studiu arată clar că relaţii simple de tip van der Waals şi Redlich-Kwong avînd patru sau cinci constante empirice corelează în mod satisfăcător datele PVT ale fazei gazoase în întregul domeniu experimental. Ţinînd seamă că ecuaţia van der Waals trebuie să fie preferată ecuaţiei Redlich-Kwong, se propune o metodă pentru prezicerea datelor PVT bazată pe folosirea unei ecuaţii de tip van der Waals cu patru constante. Metoda prezintă exactitate satisfăcătoare, erorile procentuale încadrîndu-se în 2—4% pentru compuşi nepolari şi uneori puţin mai ridicate pentru compuşi polari.

VETERE, A., Ing. Chim. Ital., 24, nr. 5—6, mai-iun. 1988 (Supl. la Chim. Ind. 70, nr. 6, iun. 1988), p. 8—12.

E.B.

Capacitatea calorică a tetrafluostanatului de plumb în domeniul 10,3—352 K, S-a măsurat căldura specifică a conductorului de ioni $PbSnF_4$, prin calorimetrie adiabatică, pe domeniul de temperaturi 10,3—352 K. Rezultatele obţinute pun în evidenţă anomalii ale valorilor capacităţilor calorice molare, $C_{p,m}$, în domeniul 300—352 K. Acestea sînt asociate cu tranziţia cristalografică raportată la 353 K. Deoarece limita superioară de temperatură a cristalului utilizat în experimentări a fost de 354 K, nu a fost posibilă urmărirea completă a tranziţiei de fază. O anomalie mai subtilă a valorii $C_{p,m}$, a fost decelată între 130 şi 160 K. S-au determinat valorile unor funcţii termodinamice la temperaturi selectate din domeniul 5—350 K.

CALLANAN, J. E., WEIR, R. D. şi WESTRUM, E. F., Can. J. Chem., 66, nr. 4, apr. 1988, p. 549—552.

T.S.

Volumele şi capacităţile calorice de transfer ale sărurilor de amoniu în apă şi soluţii apoase de oxid de octildimetilamină la 25°C. Efectul unui aditiv asupra unui sistem apă—agent tensioactiv poate fi studiat prin intermediul funcţiilor de transfer ale aditivului de la apă la soluţiile apoase de agent tensioactiv. Aceste funcţii termodinamice trec printr-un extrem în regiunea concentraţiei critice micelare a agentului de suprafaţă. Se poate demonstra cu ajutorul unui model de echilibru chimic simplu, că forma generală a funcţiilor de transfer este dependentă, în principal, de interacţiunile hidrofobe între monomerii de aditiv şi agent tensioactiv, de deplasarea de echilibru monomeri—micele de agent tensioactiv şi de distribuţia aditivului între faza apoasă şi micele. Efectele mediului şi, de asemenea, cele electrostatice pot juca un rol important, în special în cazul sistemelor ionice. În scopul de a separa aceste efecte şi de a identifica sărurile care participă la micelizare, s-au determinat volumele şi capacităţile calorice de transfer ale sărurilor hidrofobe de amoniu de la apă la soluţiile apoase de oxid de octildimetilamină.

HETU, D. şi DESNOYERS, J. E., Can. J. Chem., 66, nr. 4, apr. 1988, p. 767—773.

T.S.

Adeziunea interfacială între fibre de carbon şi o matrice termoplastică din PEEK, Compozitele reprezintă a clasă de materiale care combină diferite proprietăţi ale două sau mai multor constituenţi. Pentru o bună caracterizare a transferabilităţii forţei prin interfaţa diferitelor perechi fibră-matrice, a fost propusă metoda cunoscută sub numele de test SFC ("Single Fiber Composite" = compozit cu o singură fibră). În articol, după descrierea testului SFC, se prezintă un studiu micromecanic, realizat prin teste SFC, cu privire la adeziunea între polieteretercetonă (PEEK), un termoplast semicristalin cu punct de topire ridicat, şi fibre de carbon, foarte rezistente. Parametrii referitori la adeziune, cum sînt lungimea critică a fibrei şi parametrul de transfer al forţei, au fost măsuraţi prin metode mecanice şi optice. Noua metodă descrisă pentru evaluarea lungimilor de fragmente de fibră în matrice opace, semicristaline, constă dintr-un simplu tratament termic al probelor la sfîrşitul testelor, pentru a induce amorfizarea şi transparenţa matricei. Rezultatele obţinute au fost confruntate cu cele obţinute cu o fibră de carbon într-o matrice din răşină epoxidică, acest din urmă compozit arătînd o mai bună eficienţă la transferul de forţă. Se consideră că, în cazul matricei termoplastice din PEEK, adeziunea trebuie atribuită mai ales unor interacţiuni fizice între grupele polare ale polimerului şi suprafaţa oxidată a fibrei, pe cînd la sistemul tradiţional format din fibre de carbon şi răşină epoxidică, este probabil prezentă o legătură chimică. De aici eficienţa mai scăzută la transferul interfacial al forţei la compozite cu matrice din PEEK. Adeziunea mai slabă fibră-matrice, manifestată de matricea din PEEK, ar trebui să aibă efecte minore asupra proprităţilor de întindere a compozitelor în direcţia fibrei.

DI LANDRO, L. şi PEGORARO, M., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 6, iun. 1988, p. 86—89.

E.B.

Adsorbţia inductivă: o nouă metodă de separare de izomeri. Cele două caracteristici principale ale acestei noi metode de separare de izomeri sînt: (i) utilizarea unui adsorbant polar pentru a adsorbi puternic compuşii polari şi (ii) utilizarea unui agent inductiv coadsorbit cu izomerii ce trebuie separaţi. În acest caz, suprafaţa adsorbantă este acoperită cu un monostrat strîns împachetat, ducînd la oportunitatea interacţiunilor sterice între scheletele de carbon ale moleculelor adsorbite. În afară de aceasta, coadsorbţia unui agent inductiv de aceeaşi natură chimică ca a izomerilor duce la crearea sau mărirea factorului de separare. Natura sterică a selectivităţii a fost demonstrată utilizînd determinări ale echilibrului de adsorbţie binară a aminelor sau alcoolilor monofuncţionali. Echilibrele de adsorbţie ternară au arătat efectul agentului de inducţie: (i) pentru izomerii geometrici, factorii de separare sînt măriţi: (ii) pentru izomerii optici, apare enantioselectivitatea prin coadsorbţia unui agent inductiv chiral pe adsorbantul achiral. În procesul de adsorbţie inductivă, desorbţia izomerului se realizează prin dislocare utilizînd, în cazul general, agentul inductiv.

DUPRAT, F., GASSEND, R. şi GAU, G., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 5, mai 1988, p. 831—836.

A.W.

Flotaţia cu particule adsorbite a Hg^{2+} prin folosirea combinată de cărbune, poliacrilamidă şi un agent tensioactiv cationic. Flotaţia cu particule adsorbite sau coloizi este una din cele mai eficiente metode pentru îndepărtarea unor ioni concentraţi din soluţii întrucît facilitează flotaţia diferiţilor ioni sau molecule, de natură anorganică sau organică, prin alegerea celor mai adecvaţi adsorbanţi, coagulanţi şi agenţi tensioactivi. În studiul lor cu privire la flotaţia ionilor Hg^{2+} prin metoda flotaţiei cu particule adsorbite, autorii au ales cărbune activ drept adsorbant, poliacrilamida (PAA) drept coagulant şi clorura de hexadeciltrimetilamoniu (HTAC) drept agent tensioactiv. S-a constatat că flotabilitatea trece la 90% pentru un larg domeniu de *p*H şi că circa 98% din ionii Hg^{2+} au flotat dintr-o soluţie de $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} atunci cînd s-au adăugat 2500 p.p.m. cărbune activ, 24 p.p.m. PAA şi 81 p.p.m. HTAC, sub agitare. Flotabilitatea creşte la ordinea a două flotaţii cînd se adaugă, în etape, agentul tensioactiv singur şi coagulantul singur. Spre deosebire de flotaţiile duble şi în etape, tratamentul cu sulfură de sodiu şi cărbune activ conduce la o creştere numai minoră a flotabilităţii şi coexistenţa de ioni clorură nu are nici un efect. Se discută mecanismul flotaţiei cu particule adsorbite.

KIDOKORO, T., MATSUI, K., ISHIWATA, S., şi SASAKI, T. şi SASAKI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, nr. 5, mai 1988, p. 1 505—1 508.

E.B.

Influenţa selecţiei parametrului mărime ionică asupra determinărilor forţei electromotoare standard pentru celula hidrogen/clorură de argint în amestecuri de solvenţi etanol/apă. Cercetarea prezentă priveşte o arie interdisciplinară cuprinzînd studii de electrochimie, electroanaliză şi coroziune. Forţa electromotoare standard, $E°$, a celulei $Pt/H_2/HCl/AgCl/Ag/Pt$ în amestecuri de solvenţi etanol/apă este o funcţiune termodinamică deosebit de importantă, a cărei cunoaştere este esenţială pentru numeroase aplicaţii. Pentru determinarea lui $E°$ trebuie efectuate determinări de forţa electromotoare, E, cu celula menţionată şi o individualizare critică a distanţei interionice maxime, adică a parametrului referitor la mărimea ionică, a_0 pentru HCl în funcţie de compoziţia amestecurilor de solvenţi etanol/apă. Investigările au fost efectuate cu amestecuri de solvenţi în care proporţia de etanol a fost variată de la 0 la 70%, care este limita superioară a conţinutului de etanol cînd nu se produce asociaţie ionică în soluţia de HCl din celulă. Este descrisă procedura pentru analiza multiregresionale pentru datele E. Din această analiză pentru toate datele E originale, disponibile s-au obţinut seturi paralele de valori pentru $E°$ (precum şi pentru coeficienţii medii molali $\gamma \pm$ pentru HCl). Ele diferă puţin în funcţie de aproximările la aprecierea pentru a_0. Sînt indicate criterii pentru alegerea celor mai adecvate seturi de valori pentru $E°$ şi $\gamma \pm$. O proprietate importantă a soluţiei este log γ_{HCl}, care poate fi determinat prin diferenţa $E - E°$ - unde ultimul termen este independent de metoda de preparare a electrodului atunci cînd valorile E au fost măsurate (şi $E°$ determinate) cu aceeaşi pereche de electrozi şi cu aceleaşi seturi de soluţii de electrolit.

RONDININI, S., LONGHI, P., MUSSINI, P. R. şi MUSSINI, T., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 6, iun. 1988, p. 93—97.

E.B.

Diferenţiere electrochimică între fotosistemul I şi II în membrane tilacoide. S-a determinat relaţia curent-voltaj a unei celule electrochimice conţinînd un volum mic (80µl) dintr-o suspensie de tilacoizi, la întuneric şi sub iluminare. Fotocurentul produs depindea de *p*H, de tipul de acceptor de electroni artificial sau de inhibitor adăugat şi de potenţialul electrodului. A fost posibil să se măsoare în mod specific activitatea de transfer de electroni a fotosistemelor I şi II. Fotosistemul II producea fotoactivitate maximă la *p*H 6,0 şi prezenta o comportare fotocurent-voltaj monofazică. În schimb, inducţia de fotocurent de către fotosistemul I era maximă la *p*H 8,0 şi s-a obţinut o dependenţă fotocurent-voltaj bifazică, rezultînd probabil de la o barieră de potenţial redox localizată pe partea donorului din fotosistemul I. S-a tras concluzia că, sistemul cu trei electrozi utilizat este indicat pentru măsurarea reacţiilor parţiale ale fotosintezei, precum şi pentru fotoreacţiile I şi II cuplate, utilizînd acelaşi tip de experienţă.

MIMEAULT, M. şi CARPENTIER, R., Biochem. Cell. Biol., 66, nr. 5, mai 1988, p. 436—441.

A.W.

Studiul cineticii de autooxidare a lipidelor cu ajutorul spectroscopiei în IR şi UV. S-au studiat modificările spectrelor în IR şi UV în timpul oxidării unor sisteme diferite de lipide, cu grade diverse de nesaturare (esteri metilici ai acizilor oleic, linoleic şi linolenic şi trigliceridele uleiurilor de măslin, floarea soarelui şi in). Oxidarea a fost urmărită la 80°C. Se discută rezultatele cinetice obţinute. Acestea arată cum schimbarea în conţinut a structurilor principale formate în cursul autooxidării depinde de tipul sistemelor de lipide oxidate.

YANISHLIEVA, M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114, nr. 9, 27 mai 1988, p. 356—361.

A.W.

Decurgerea hidrogenării uleiurilor vegetale — Influenţe macrocinetice. Hidrogenarea uleiurilor vegetale reprezintă un proces complicat al cărui curs este influenţat nu numai de natura şi proprietăţile catalizatorului şi ale uleiului supus întăririi, de temperatură şi de presiune, dar şi de procese fizico-chimice ca adsorbţia, desorbţia şi difuziunea. În cursul explorării fenomenelor microcinetice, s-a studiat în special modul de formare a dispersiei de hidrogen în amestecul de reacţie şi influenţa ei asupra decurgerii hidrogenării. Viteza şi caracterul hidrogenării sînt influenţate în mod semnificativ de transferul de masă, ale cărui date sînt modificate în mod esenţial de forma agitatorului, de viteza de rotaţie şi de natura alimentării cu hidrogen. Prin creşterea eficienţei spălării particulelor de catalizator de Ni cu hidrogen, viteza de reacţie creşte aproape cu un ordin de mărime. Totodată, s-a exprimat selectivitatea în funcţie de modul de agitare a amestecului de reacţie şi de distribuţia hidrogenului.

ZAJÍC, J., DĚDEK, L., LÁVIČOVÁ, H. şi BAREŠ, M., Fat Sci. Technol., 90, nr. 5, mai 1988, p. 189—194.

A.W.

Oxidarea acetalilor aromatici cu acid cromic în mediu de acid cromic. Studiul cinetic şi de mecanism. Cînd acetalii aromatici ai benzaldehidei şi benzaldehidei substituite cu alcooli alifatici sînt supuşi la oxidare cu acid cromic în soluţii apoase de acid acetic se obţin ca produse principale esterii corespunzători. Oxidarea urmează o cinetică totală de ordinul doi. Descreşterea polarităţii solventului produce creşterea vitezei de oxidare. Se presupune că etapa determinantă de viteză este cea de eliminare a protonului din speciile complexe care implică acetalul şi cromul. Se constată că între entalpiile şi entropiile de oxidare există o corelaţie liniară.

NAMBI, K., BASHEER AHAMED, K. A. şi ARULRAJ, S.J., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 2, febr. 1988, p. 85—87.

T.S.

Mecanismul oxidării totale a propenei la oxidarea ei selectivă în prezenţă de catalizatori din oxizi micşti de Bi/Mo. Oxidarea selectivă a propenei la acroleină pentru fabricarea acidului acrilic după procedeul în două etape, avînd acroleina drept produs intermediar, se desfăşoară în prezenţă de catalizatori din oxizi micşti de Bi/Mo ca o reacţie paralelă-consecutivă. Mecanismul reacţiei pentru oxidarea selectivă a propenei este cunoscut prin numeroase cercetări experimentale, dar necunoscut este mecanismul reacţiei de oxidare totală, ce se desfăşoară ca o reacţie paralelă, prin care se micşorează selectivitatea. Autorii au efectuat cercetări catalitice cu impulsuri asupra reducerii unor catalizatori din oxizi micşti de Bi/Mo cu propenă şi etilenă şi reoxidării acestora cu oxigen. Rezultatele obţinute au condus la stabilirea următoarelor concluzii: centrii activi pentru oxidarea propenei la acroleină şi cei pentru oxidarea totală a etilenei

trebuie să fie de natură diferită; centrii activi pentru oxidarea selectivă (dar nu totală) a propenei la acroleină sînt cationi de dioxomolibden, pe cînd centrii activi pentru oxidarea totală a etilenei sînt centrii cu oxigen legat, respectiv chimisorbit, care are proprietăți electrofile, ținînd seamă că etilena poate reacționa numai cu oxigen electrofil, $[|\underline{O}-\underline{O}\cdot]^{-}$ sau $[|\underline{O}\cdot]$, într-o reacție de adiție la dubla legătură, pentru obținerea produselor de oxidare totală.

KRIPYLO, P., RAUHUT, U. și KIESER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 7, iul. 1988, p. 297—299.

E.B.

Studii pe catalizatori pentasil dealuminați. Studiile pe un zeolit de tip ZSM-5 (HS 30 produs de VEBCK Bitterfeld, fără utilizarea unui șablon) arată că prin dealuminare se pot realiza diverse raporturi $Si/Al_{schelet}$ între limite cît se poate largi, fără modificări structurale ale substanței inițiale. În fiecare caz, numărul de centri de acid Brönsted tare al unității elementare corespunde cu numărul de atomi de Al conținuți în ea. În cursul tuturor investigațiilor, activitatea catalitică a catalizatorilor a prezentat o relație lineară cu numărul de centri de acid Brönsted tare (grupe OH cu punți). La izomerizarea *m*-xilenului, chiar proba inițială nedealuminată dă o selectivitate de aproximativ 80% pentru izomerul *para*. Nu s-a observat o influență a dealuminării asupra selectivității *para*. La conversia metanolului, activitatea catalitică redusă a probelor dealuminate duce la o creștere a selectivității a olefinelor inferioare, în contul hidrocarburilor aromatice, pentru ambele temperaturi de reacție (580 și 350°C). Valorile obținute la 580°C sînt în favoarea unei formări adiționale a olefinelor inferioare datorită cracării olefinelor superioare. Dealuminarea dă naștere de asemenea la o creștere esențială a stabilității (adică posibila încărcare integrală cu CH_3OH) a catalizatorului. Odată cu creșterea dealuminării catalizatorului, crește timpul posibil de exploatare, urmînd apoi o scădere bruscă.

ÖHLMANN, G., JERSCHKEWITZ, H.-G., LISCHKE, G., PARLITZ, B. RICHTER, M. și ECKELT, R., Z. Chem., **28**, nr. 5, mai 1988, p. 161—168.

A.W.

Corelații la hidrocracarea *n*-alcanilor. Hidrocracarea *n*-alcanilor a constituit în ultimele trei decenii obiectul multor studii privind mecanismul de reacție și cinetica reacțiilor care au loc. Marele număr de sisteme de catalizatori și de substanțe nu pot fi comparate între ele decît pe baza unei sistematizări corespunzătoare. Este indicată divizarea sistemelor de catalizatori în următoarele grupe: 1. catalizatori puternic acizi cu o activitate de hidrogenare—dehidrogenare medie — tare; 2. catalizatori cu o mare activitate de hidrogenare—dehidrogenare și o aciditate slabă, cuprinzînd catalizatori pe suport neacid și slab acid. În articol se prezintă posibilitățile stabilirii unor corelații pentru seria omologă a *n*-alcanilor, în cazul catalizatorilor zeolitici cu componente de metale nobile. Se discută următoarele probleme: (a) descrierea repartizării produselor la hidrocracarea *n*-alcanilor prin funcții de repartiție statistice; (b) expunerea corelațiilor dintre parametrii cinetici și de mecanică cuantică; (c) utilizarea relațiilor lineare de energie liberă la seria omologă a *n*-alcanilor.

HOFFMANN, J. și PETZOLD, E., Z. Chem., **28**, nr. 5, mai 1988, p. 168—173.

A.W.

Rolul sistemelor metalice pe suport zeolitic în conversia oxidului de carbon la hidrocarburi. În scopul găsirii de noi surse de energie și materii prime pentru procesele organice, asociat cu fluctuația prețului petrolului, a crescut interesul pentru producerea de carburanți și produse chimice din gaz de sinteză. Prin suprafața specifică mare, selectivitate a formei, naturii acidă, proprietăților de schimb ionic și structurii definite, zeoliții prezintă un potențial superior catalizatorilor clasici pentru transformarea selectivă a gazului de sinteză la hidrocarburi. Aciditatea și textura diverselor tipuri de zeoliți influențează selectivitatea procesului, Funcția metal a acestor sisteme suportate depinde de dimensiunea particulei, interacțiunile metal-suport și metoda de preparare.

VISHWANATHAN, V., J. Sci. Ind. Res., **46** (10), oct. 1987, p. 433—439.

T.S.

Cercetarea depunerii de săruri active pe suport efectuată cu ajutorul microscopului cu baleiaj. S-a folosit microscopul cu baleiaj în cercetarea unei serii de catalizatori preparați prin impregnarea unui suport mineral de tip sepiolit-palygorskit, cu soluții de $CuCl_2$ și KCl, cu modificarea conținutului total de săruri în catalizator în intervalul 17—33%, a raportului molar Cu:K în limitele 0,6—0,9 și a temperaturii de impregnare, care a fost de 333, 378, 393 și 423 K. Cei mai omogeni au fost catalizatorii obținuți cu utilizarea cantităților mici de săruri active, raportul molar Cu:K ridicat și temperatura de impregnare de 378 K. Rezultatele obținute la cercetarea suprafețelor catalizatorilor preparați se corelează atît cu datele descrise privind activitatea catalitică în oxiclorurarea etilenei în condițiile utilizării sărurilor active topite, cît și cu rezultatele cercetării proprietăților soluțiilor apoase de $CuCl_2$ și KCl. Se recomandă folosirea concluziilor acestei cercetări pentru optimizarea procedeului de depunere a sărurilor active pe suport.

CZARNY, Z. și ZUROWSKI, K., Przem. Chem., **67**, nr. 2, febr. 1988, p. 61—64.

T.A.

Cercetări pe catalizatori micști. XLIII. Cu privire la tratamentul cu clor al catalizatorilor de Pt-Re/γ-Al_2O_3. În cadrul cercetărilor cu privire la reactivarea unor catalizatori de reformare, autorii au stabilit în lucrări anterioare că un tratament cu clor al unor catalizatori de Pt—Ir/Al_2O_3, lipsiți inițial de clor, conduce la o mărire a dispersității fazei bimetalice; concomitent se pot realiza, de exemplu, randamente mai bune în hidrocarburi aromatice și izomeri la conversia n-heptanului. În prezenta lucrare se discută influența unui tratament cu clor al catalizatorilor de Pt—Re/Al_2O_3 în ceea ce privește dispersia metalelor, precum și activitatea și selectivitatea. S-a lucrat cu catalizatori ai căror conținut total de metale a fost 0,6%, reprezentat prin 0,4% Pt și 0,2% Re (în greutate). S-a constatat că o modificare cu clor a unor catalizatori de Pt—Re/Al_2O_3, inițial lipsiți de clor, conduce la o îmbunătățire a comportării de activitate și selectivitate la unele reacții de conversie a hidrocarburilor (dehidrogenarea ciclohexanului/hidrogenoliza etanului; conversia *n*-heptanului în toluen), în comparație cu catalizatori cu conținut de clor obținuți în mod uzual prin metoda impregnării în soluție clorhidrică.

BIRKE, P., ENGELS, S., GROSSMANN, TH., WALTER, R. și WILDE, M. Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 6, iun. 1988, p. 257—259.

E.B.

Chimisorbția hidrogenului și oxidului de carbon pe catalizatorii Pt/Al_2O_3. Pd/Al_2O_3 și Ru/Al_2O_3. Catalizatorii cercetați s-au preparat prin impregnarea aluminei (firmei Fluka tip 507 C) cu soluții apoase de H_2PtCl_6, $PdCl_2$ și $RuCl_3$; după evaporarea apei și uscare, catalizatorii s-au redus în curent de hidrogen timp de cinci ore, la 670 K, iar înaintea efectuării măsurătorilor s-a repetat reducerea timp de cinci ore la 870 K. Toți catalizatorii studiați au avut un conținut egal de metal, și anume 5%. S-a constatat o activare termică slabă a adsorbției hidrogenului la temperaturi ridicate pe catalizatorii de Pt și Pd și o activare puternică pe catalizatorul de Ru. Chimisorbția oxidului de carbon descrește lent cu creșterea temperaturii pînă la 570 K și rapid — la creșterea temperaturii în continuare. Se consideră că oxidul de carbon se adsoarbe pe Pt/Al_2O_3 preponderent sub formă liniară, iar în cazul Ru/Al_2O_3 predomină formele cu doi centri. S-a constatat că, în condițiile experimentale aplicate, suportul nu a adsorbit hidrogen sau oxid de carbon. În cercetare s-a utilizat metoda cromatografică de adsorbție—desorbție descrisă anterior de autori.

PARYJCZAK, T., FARBOTKO, J. M. și ZIELINSKI, P., Przem. Chem., **67**, nr. 1, ian. 1988, p. 13—14.

T.A.

Cercetarea activităţii catalizatorilor de rodiu şi rodiu-argint în reacţia de metanizare a dioxidului de carbon. Experimentarea catalizatorilor din titlu în reacţia de obţinere a metanului prin hidrogenarea dioxidului de carbon s-a efectuat în condiţii dinamice, cu amestecuri H_2:CO_2 în proporţie 11,5:1, 3,55:1 şi 0,25:1, în intervalul de temperatură între temperatura camerei şi 600°C. Catalizatorii s-au preparat prin impregnarea aluminei cu suprafaţă specifică de 106 m^2/g cu soluţii de azotat de sodiu şi azotat de argint. Catalizatorii de rodiu au dus la obţinerea de randamente şi selectivitate ridicată, temperatura optimă de metanizare fiind de 250—300°C, cînd formarea CO practic nu are loc. Ridicarea temperaturii peste 400°C defavorizează metanizarea şi duce la mărirea proporţiei de CO în produse. Transformarea completă a CO_2 în metan se atinge lucrînd cu excese mari de hidrogen. Catalizatorul care conţine 2% Rh/Al_2O_3 nu şi-a modificat activitatea după 200 ore de lucru continuu. Catalizatorii de Rh/Ag cu un conţinut de sub 30% Rh nu au fost activi în reacţia de metanizare studiată, iar la mărirea conţinutului de rodiu, catalizatorii bimetalici au avut o activitate inferioară celei a catalizatorilor care conţin numai rodiu.

PARYJCZAK, T., JÓZWIAK, W. K. şi GÓRALSKI, J., Przem. Chem., **67**, nr. 3, mart. 1988, p. 107—108.

T.A.

Dehidrogenarea oxidativă a butenelor la butadienă. S-a cercetat activitatea catalizatorilor de molibden—bismut modificaţi cu ioni Fe^{3+} şi Cr^{3+} în reacţia de oxidare alilică a butenelor. Catalizatorii s-au obţinut prin coprecipitare din soluţii apoase ale molibdatului de amoniu şi azotaţilor celorlalte metale, variindu-se cantitatea ionilor modificatori. Ca materie primă s-a folosit o fracţiune C_4 cu un conţinut de circa 70% butene. Produsele de reacţie s-au analizat prin cromatografie de gaze. Concentraţia maximă de butadienă în produsele de reacţie s-a realizat pe un catalizator de tip Mo-Bi-Fe, în care 30% din ionii de bismut s-au înlocuit cu ioni Fe^{3+}. În acelaşi timp, însă, concentraţia produselor de descompunere constituie circa 12 procente molare, iar concentraţia CO_2 — circa 7,5 procente molare. Modificarea cu ionii Cr^{3+} nu a exercitat o influenţă notabilă asupra activităţii catalizatorului.

OGONOWSKI, J., Przem. Chem., **67**, nr. 1, ian. 1988, p. 18—19.

T.A.

Studiu comparativ al unor cărbuni activi şi al catalizatorilor pentru sinteza acetatului de vinil în care aceşti cărbuni sînt folosiţi ca suport. Cercetarea structurii poroase a cărbunilor activi şi a catalizatorilor pentru sinteza acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, catalizatori care constau din acetat de zinc depus pe cărbune, a demonstrat că atît cărbunele, cît şi catalizatorul indigen se caracterizează prin valori ceva mai scăzute ale porozităţii, ale volumului total de pori şi ale suprafeţei specifice, în comparaţie cu cărbunii şi catalizatorii din import. Diferenţele nu sînt însă atît de mari încît să justifice activitatea mult scăzută a catalizatorului indigen în sinteza acetatului de vinil, în comparaţie cu cel din import. Diferenţe semnificative între probele de cărbuni şi catalizatori indigeni şi din import s-au constatat însă în ceea ce priveşte rezistenţa mecanică a acestora, determinată ca descreştere a masei în timp, ilustrată prin grafice. S-a demonstrat, de asemenea, că rezistenţa mecanică a catalizatorului depinde de această caracteristică a cărbunelui folosit pentru prepararea catalizatorului.

REPELEWICZ, M. şi WOLCZKO, J., Przem. Chem., **67**, nr. 3, mart. 1988, p. 109—110.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza elementară cantitativă a carbonului în cromatografia de gaze. Bazele analizei elementare cantitative sînt arderea unei anumite cantităţi de substanţă în prezenţă de CuO, Co_3O_4 sau alt catalizator adecvat, la 820—1070 K, în curent de aer sau oxigen, şi determinarea cantitativă de CO_2 şi H_2O ca produse de reacţie. În literatură este descrisă o multitudine de catalizatori pentru oxidarea totală şi selectivă a hidrocarburilor, respectiv a derivaţilor acestora. Urmărind folosirea unui component de oxidare uşor reactivabil, precum şi a unui suport de catalizator cu proprietăţi adsorbante pentru spectrul de specii de hidrocarburi, autorii s-au oprit asupra unui catalizator format dintr-un amestec de oxid de cupru(II) şi silicat de aluminiu (Leuna-Kontakt 4493). Instalaţia experimentală face parte, în formă modificată, dintr-un sistem de analize on-line şi este alcătuită dintr-o coloană preliminară cu catalizator, un ventil cu şase căi legat de un injector, un dozator reglabil pentru aer şi legătura la un cromatograf de gaze. S-a urmărit: dependenţa de temperatură a desorbţiei de CO_2 de pe suportul de catalizator şi a gradului de conversie la oxidarea totală a metanului; capacitatea de oxidare; proporţionalitatea conversiei şi oxidarea diferitelor clase de substraturi.

STORZ, F., SCHULTZ, B. şi WINKLER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 6, iun. 1988, p. 259—261.

E.B.

Noi metode de cromatografie în strat subţire şi de cromatografie în strat subţire la suprapresiune pentru separarea lipidelor din ser. Se prezintă metode rapide pentru separarea principalelor clase de lipide, care ca polaritate variază de la esterii de colesterol pînă la lizofosfatidilcolină. Aceste metode au fost utilizate pentru analiza extractelor din serul uman. Se descriu sisteme de solvenţi pentru separarea de lipide prin cromatografie în strat subţire la suprapresiune şi prin cromatografie în strat subţire. Aceste tehnici permit separarea esterilor de colesterol nesaturaţi şi saturaţi după numărul atomilor de carbon şi numărul de legături duble din resturile lor de acizi graşi. Prin două developări succesive în aceeaşi direcţie se pot separa 14 fracţiuni de lipide.

KOVÁCS, L., PUCSOK, J., ZALKA, A., DOBÓ, R. şi GYÖRE, I., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 5, mai 1988, p. 195—199.

A.W.

Determinarea conductometrică a unor ioni de metale folosind oxina ca reactiv. Este descrisă o metodă simplă şi sensibilă pentru determinarea conductometrică a unor ioni de cupru (II), fier (II) şi (III), aluminiu (III), crom (III), aur (III), platină (IV), vanadil, zirconil şi uranil, folosind oxina (8-hidroxichinolina) ca reactiv şi amestecuri etanol—apă ca mediu. S-au studiat influenţa solventului, forma curbelor de titrare conductometrică şi raportul molar metal/ligand din chelaţii formaţi. Analiza datelor obţinute arată o recuperare medie de 100,3%, cu o deviere standard care nu trece de 0,4%. Rezultatele obţinute cu titrarea conductometrică propusă sînt în bună concordanţă cu cele obţinute cu metoda convenţională de titrare cu EDTA folosind indicatori metalocromici. Metoda propusă are însă avantajul că nu necesită un mediu tamponat şi titrări-martor cerute pentru unii din ioni determinaţi cu metoda convenţională.

TAREK, M., ZAKI, M., HANNA, W. G. şi FAWZY, M. H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 5, mai 1988, p. 1 761—1 765.

E.B.

Determinarea hidrocarburilor aromatice în fracţiuni petroliere cu punct de fierbere ridicat, cu ajutorul spectrometriei de masă. S-a elaborat o metodă de determinare a coeficienţilor de sensibilitate pentru hidrocarburi aromatice, care permite analiza compoziţiei fracţiunilor grele de ţiţei cu ajutorul spectrometriei de masă cu putere de rezoluţie scăzută, la nivele scăzute ale energiei de ionizare. Pentru aplicarea acestei metode este necesară o separare prealabilă, cromatografică, a probelor în subfracţiuni care conţin grupe individuale de hidrocarburi aromatice. Metoda poate fi aplicată şi pentru analiza probelor de alt tip, de exemplu a produselor grele rezultate prin lichefierea cărbunelui.

MITERA, J., SMIDL, P., SEBOR, G. şi SVEC, P., Chem. Prům., **38**, nr. 4, apr. 1988, p. 216—219.

T.A.

CHIMIE ORGANICĂ

Relaţii structură—activitate la auxine prin studii teoretice de conformaţie şi potenţiale electrostatice moleculare. Au fost găsite noi aspecte ale relaţiilor structură—activitate la auxine prin studii teoretice de conformaţie şi potenţiale electrostatice moleculare. Conformaţia unui compus activ este caracterizată prin formarea unei legături de hidrogen intramoleculare între catena laterală şi sistemul de electroni π al părţii de inel. Potenţialele electrostatice moleculare ale moleculelor active posedă o structură caracteristică diferită de cea a compuşilor inactivi. Chiar explicarea comportării diferite a acţiunii de auxină a compuşilor optic activi este posibilă. Rezultatele permit explicarea calitativă a relaţiilor structură—activitate la o serie de molecule active şi inactive.

BRANDT, W. şi GRÜNDLER, W., Z. Chem., **28**, nr. 5, mai 1988, p. 174—181.

A.W.

Descompunerea termică a izoxazolilor. Cu ajutorul tehnicilor termoanalitice TG, DSC şi ARC („Accelerating Rate Calorimeter" — Calorimetru cu viteză accelerată) a fost studiată descompunerea termică a oxazolului şi a unor derivaţi ai acestuia. S-au folosit în acest scop probe de izoxazoli de puritate 98—99%. S-a constatat că izoxazolii testaţi se descompun exoterm, cu degajarea unei mari cantităţi de gaze. Natura sau/şi concentraţia impurităţilor poate modifica semnificativ comportarea termică a compuşilor.

CARDILLO, P., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 6, iun. 1988, p. 90—92.

E.B.

Polimerizarea oxidativă a 2-metil-6-(3,7-dimetil-2,6-octadienil)fenolului. Este descrisă prepararea 2-metil-6-(3,7-dimetil-2,6-octadienil)fenolului (2-metil-6-geranilfenol, MGP) prin reacţia dintre *o*-crezol şi 1-clor-3,7-dimetil-2,6-octadienă, în prezenţă de sodiu metalic. Compusul a fost apoi polimerizat oxidativ, în soluţie benzenică, cu un complex piridină—cupru drept catalizator. Rezultă poli[oxi[3-metil-5-(3,7-dimetil-2,6-octadienil)-1,4-fenilenă]. De asemenea s-a efectuat copolimerizarea dintre MGP şi DMP (2,6-dimetilfenol. Au fost stabilite proprietăţile polimerului pe bază de măsurători cu privire la viteza de polimerizare, comportare spectroscopică şi potenţialul de pic oxidativ ai fenolilor. Grupele 3,7-dimetil-3,6-ocadienil din copolimer manifestă reactivitate chimică, de exemplu pentru adiţia de brom. Coeficienţii de permeabilitate pentru oxigen şi azot a copolimerului de MGP ilustrează o bună permselectivitate a copolimerului. Se prezintă mecanismul polimerizării oxidative a fenolilor.

HYUN, S.-H., NISHIDE, H., TSUCHIDA, E. şi YAMADA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 4, apr. 1988, p. 1 318—1 322.

E.B.

Prepararea poli(*p*-fenilenei) prin polimerizarea electrooxidativă în mediu acid. Într-o lucrare preliminară, autorii au stabilit că polimerizarea electrooxidativă a benzenului, în prezenţă de acid trifluormetansulfonic (AFS), conduce la poli(*p*-fenilenă) (PPF), cu randamente ridicate. Prezentul articol descrie prepararea eficientă a PPF prin polimerizarea electrooxidativă a benzenului în prezenţa unor acizi tari, precum şi mecanismul polimerizării. Ca acizi au fost folosiţi acizi protonici, cum este AFS, sau acizi Lewis, cum este $AlCl_3$. S-a constatat că polimerizarea se produce eficient numai în prezenţa unui acid tare. AFS fiind unul din acizii protonici cei mai tari formează PPF cu cea mai ridicată eficienţă de curent. Aceasta se atribuie formării unui complex cationic între benzen şi acid (protonic sau Lewis), ceea ce reduce potenţialul de oxidare a benzenului la 1,7 V. Atacul electrofil al radicalului cationic la benzen fiind favorizată, eficienţa la polimerizare creşte. Acizii tari reacţionează totodată şi ca electroliţi în această polimerizare electrooxidativă a benzenului.

DATTA, J., BHATTACHARYA, A. şi KUNDU, K. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 5, mai 1988, p. 1 735—1 742.

E.B.

Sinteza unor polisulfuri ciclice. Reacţii între ditioli şi compuşi înrudiţi şi sulf elementar, în amoniac lichid. Se propune o nouă metodă de sinteză de polisulfuri ciclice din corespunzătorii ditioli şi compuşi înrudiţii, folosind ca reactant sulf elementar, în amoniac lichid, la temperatura obişnuită. Ca substraturi pentru sinteza polisulfurilor ciclice au fost aleşi, 1,2-benzenditioli şi alţi ditioli, sau echivalenţi de sinteză ai acestora, ca 1,3-ditioli-2-ditione şi 1,3-ditiolan-2-tiona. În modul acesta au fost sintetizaţi: benzopentadiepine, 6H-1, 2, 3, 4, 5-benzopentatiocina, 5H-1,2,3,4-penzotetratiepina, 3H-1,2-benzoditiolul,1,5-dihidro-2,3,4,-benzotritiepina 1,4-dihidro-2,3-benzoditina, nafto[1,8-cd]-1,2-ditiolul, 1,2,3-tritianul, 1,2-ditianul, 2,3,4,5-tetrabiciclo[4,4,0]decanul şi 2,3,4,5,6-pentatiabiciclo[5,4,0]undecanul. În cazul sintezei de benzopentadiepine din 1,2-benzenditioli sau 1,3-benzoditiol-2-tionă, s-a observat o considerabilă creştere a randamentelor în produse atunci cînd a fost adăugat 1,3-dinitrobenzen în solvent. Acest efect a fost explicat în termenii unui efect de transfer de electron al speciilor de tiolat, care accelerează formarea de legături S—S.

SATO, R., SATTO, S., GOTO, T. şi SATO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 5, mai 1988, p. 1 647—1 651.

E.B.

Răşini alchidice solubile în apă care formează pelicule de lac ce se usucă la temperatura camerei. S-au cercetat răşinile alchidice obţinute din acizii graşi nesaturaţi din uleiul de in, acidul izoftalic, anhidrida trimelitică şi trimetilolpropan. Aceste răşini sînt solubile în apă. În unele probe acidul izoftalic s-a înlocuit în proporţie de 10—30% cu anhidrida trimelitică. Pe baza rezultatelor lucrărilor experimentale de laborator grupate în tabele şi grafice, s-a constatat că mărirea ponderii anhidridei trimelitice în răşini impune necesitatea schimbării condiţiilor de sinteză şi ridicarea excesului de grupe hidroxi în amestecul iniţial de materii prime. Răşinile cu un conţinut ridicat de anhidridă trimelitică se caracterizează prin masă moleculară medie mai mare, o dispersie mai mare a valorilor acesteia şi o mai bună solubilitate în apă. Ca atare, în sistemele cercetate, anhidrida trimelitică joacă un rol dublu: măreşte gradul de ramificare a produselor şi le conferă solubilitate în apă, deşi indicele de aciditate este redus. În intervalul de conţinuturi cercetat, anhidrida trimelitică nu influenţează uscarea şi proprietăţile mecanice ale peliculelor de lac pigmentate formate din răşinile obţinute.

LIPINSKA, D. şi RUPA, W., Polimery, 33, nr. 4, apr. 1988, p. 126—129

T.A.

INGINERIE CHIMICĂ

Schimbul de masă însoţit de reacţie chimică în sistemul lichid—lichid. I. Consideraţiuni teoretice. A fost analizat din punct de vedere teoretic schimbul de masă însoţit de reacţie chimică în sisteme lichid—lichid şi a fost propusă o metodologie experimentală pentru individualizarea parametrilor interesanţi pentru definirea cinetică a procesului. Prima parte a acestei lucrări se referă la trecerea în revistă a bazelor teoretice şi a corelaţiilor propuse în literatură pentru schimbul de masă lichid—lichid, în absenţă şi în prezenţă de reacţie chimică. Ca aspecte ale problemei se discută: transportul de masă prin două faze lichide nemiscibile; turbulenţa interfacială; schimbul de masă cu reacţie în sisteme lichid—lichid, luîndu-se în considerare şi viteza de reacţie (reacţii foarte lente, lente, rapide şi instantanee); identificarea tipului de regim. Se sugerează o metodologie pentru stabilirea unui model cinetic, satisfăcător din punct de vedere ingineresc.

TROMBETTA, D., DELOGU, P., MARINI, I., BALDI, G. şi MAZZARINO, I., Ing. Chim. Ital. **24**, nr. 5—6, mai-iun. 1988 (Suplim. la Chim. Ind., **70**, nr. 6, iun. 1988), p. 2—7.

E.B.

Simularea în controlul proceselor. Sistemele digitale pentru controlul proceselor au schimbat radical imaginea observării şi mînuirii instalaţiilor. Ele sînt caracterizate prin faptul că modulii de software confecţionaţi în prealabil imită principial funcţiunile elementare ale controlului convenţional. Noua tehnică digitală conţine însă un potenţial de posibilităţi în

plus pentru observarea şi conducerea proceselor, foarte rar folosit pînă în prezent în întregul lui volum. Capacitatea de indicare a parametrilor de proces este mărită prin funcţiuni de prelucrare specifice procesului, intrînd în cunoştinţele cu privire la proces. Aceste cunoştinţe a priori, formulate în modele de proces numerice, logice sau simbolice, pot fi utilizate avantajos, ca sursă suplimentară de informaţii, pentru conducerea unui proces. În articol sînt prezentate conceptele cu care metodele pentru formarea modelelor şi simularea pot fi integrate în această tehnică. În prealabil sînt indicate observaţii cu privire la formarea modelelor şi simulare, cît şi la construirea unor sisteme de control. În continuare sînt descrise conceptele specifice ale tehnicii simulării, care permit aplicaţii noi şi atrăgătoare în cadrul controlului unor procese. Aceste aplicaţii folosesc modele, pentru a se putea adînci cunoştinţele referitoare la proces. Sînt discutate următoarele concepte de simulare: proiectarea, cu ajutorul unui computer, a unor strategii complexe de dirijare şi reglare pe modele de proces; simularea, însoţitoare a procesului, a unor modele de procese; diagnoza şi interpretarea unui proces pe bază de modele; strategii de reglare pe baza unor modele de procese; conducerea optimă a instalaţiilor după modele de procese; simulări prezicătoare; simulări de training. Alegerea unor aplicaţii posibile şi realizabile arată că metodele menţionate permit o observare mai exactă şi o influenţare mai dirijată a proceselor.

KREITNER, H. şi SCHULER, H., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 8, aug. 1988, p. 613—627.

E.B.

Dezvoltarea unor membrane selective la solvent şi aplicarea lor la separarea de gaze şi perevaporarea. Perevaporarea şi separarea de gaze pot fi introduse într-o multitudine de probleme de separare de produse. În articol sînt discutate diferite probleme fundamentale legate de aceste două procese de separare: principiul perevaporării şi cel al separării de gaze; transportul de masă în membrane; selectivitatea unei membrane şi factorul de separare, respectiv de îmbogăţire. Deşi procesele de transport, şi deci comportarea membranelor la separarea de gaze şi perevaporare, pot fi descrise numai nesatisfăcător cu relaţiile cunoscute, s-au obţinut totuşi cîteva indicaţii foarte utile pentru dezvoltarea unor membrane cu proprietăţi adecvate. Sînt discutate în articol dezvoltări înregistrate la membranele folosite pentru procesele de separare menţionate: alegerea unui polimer pentru realizarea stratului selectiv; dezvoltarea structurii poroase a suportului; obţinerea unei membrane din compozite (combinaţii de materiale). Sînt arătate cele mai importante module introduse actualmente în procesele cu membrană. Pentru ca procesele să poată fi folosite pe scară industrială pentru separări de amestecuri de produse, construcţiile trebuie astfel proiectate ca diferenţele dintre presiunile parţiale între cele două faze separate prin membrană să se menţină constante peste toată durata procesului. Legat de acest aspect se discută problemele fundamentale ivite la proiectarea instalaţiilor industriale pentru perevaporare şi separare de gaze, precum şi pentru simularea proceselor. În final sînt discutate două aplicaţii tipice, interesante pentru industrie, şi anume recuperarea unor solvenţi organici din aer rezidual şi îndepărtarea selectivă, continuă, a etanolului în fermentator, care permite stabilirea posibilităţilor şi a limitărilor procedeelor.

STRATHMANN, H., BELL, C. M., GUDERNATSCH, W. şi KIMMERLE, K., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 8, aug. 1988, p. 590—603.

E.B.

Modelarea adsorbţiei unor amestecuri organice binare din soluţie apoasă pe cărbune activ în pat fix. I. Model matematic. Modelarea curbelor de străpungere (CS) a unor compuşi organici individuali din faza apoasă pe cărbune activ cu un model de difuziune prin filmul de la suprafaţă reuşeşte în multe cazuri numai cu premisa existenţei unei structuri de pori biporoasă a cărbunelui activ. Calcularea CS pentru amestecuri binare este mult mai anevoioasă din cauza adsorbţiei concurente şi a fenomenelor de dezlocuire legate de aceasta. În prima parte a studiului prezentat se descrie un model pentru calcularea CS a unor amestecuri binare care se bazează pe modelul biporos al lui Gelbin şi foloseşte coeficienţii de difuziune ai CS individuale. Premisă pentru aplicarea modelului biporos al lui Gelbin la amestecuri binare este considerentul că raportul dintre încărcarea fiecărui component în micropori şi încărcarea totală în micro- şi supermicropori se menţine constant şi la adsorbţia amestecului. Între alte premise se menţionează: adsorbţia se produce mai repede decît difuziunea; dispersia axială poate fi neglijată; coeficienţii de difuziune la suprafaţă sînt constanţi; rezistenţa la transportul în macro- şi mezopori, de la care se ramifică micro- şi supermicroporii, este neglijabil. La adaptarea CS individuale, stabilite experimental, la modelul biporos s-a stabilit că coeficientul de difuziune pentru micropori poate fi variat numai cu circa 2%, fără să influenţeze exactitatea de adaptare, pe cînd coeficientul de difuziune pentru supermicropori poate fi variat pînă la 100%, fără să înrăutăţească exactitatea de adaptare. Prin aceasta, coeficientul de difuziune pentru micropori are deosebită însemnătate pentru calcularea CS la amestecuri.

RESCHKE, G., GELBIN, D. şi STACH, H., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 7, iul. 1988, p. 293—297.

E.B.

Dezvoltări la filtrarea sub presiune şi sub vid. Procedeele mecanice ale filtrării cu formarea de turte au deosebită însemnătate pentru separarea din suspensii a unor solide cu granulaţie fină (de la 1 la 1000 μm). Filtrele care lucrează sub presiune sau sub vid, au, pe lîngă centrifuge, o pondere mare la aceste procedee. Însemnătatea lor în toate domeniile industriei unde se ivesc probleme legate de separări solid/lichid s-a consolidat şi dezvoltat prin multitudinea de îmbunătăţiri ale aparatelor, automatizări intensificate de procese şi maşini noi. În articol sînt discutate procesele fundamentale ale tehnologiei filtrării cu formare de turte şi bazele pentru proiectarea aparatelor de filtrare, împreună cu corelaţiile existente pentru trecerea de la principiile teoretice la proiectarea maşinilor. După o sistematizare a aparatelor de filtrare, sînt discutate tendinţele de dezvoltare în sectorul filtrelor, arătîndu-se că în practică nu se urmăreşte numai un singur obiectiv (măsuri constructive pentru reducerea de costuri de materiale şi montare; automatizarea filtrelor pentru economisirea cheltuielilor pentru personal; îmbunătăţirea acţiunii de separare pentru micşorarea costurilor de energie; dezvoltarea unor noi tehnologii, respectiv unor noi procedee şi aparate; etc.), ci se tinde la atingerea concomitentă a mai multor ţeluri. Mai pe larg sînt discutate îmbunătăţirile constructive, precum şi automatizarea proceselor de filtrare. Tendinţa accentuată constatată în ultimul timp pentru trecerea de la filtrarea sub vid la filtrarea sub presiune este ilustrată prin diferite exemple. Tot în domeniul filtrării sub presiune intră şi o combinare între forţele de presiune şi cele centrifugale. Printr-un nou procedeu de filtrare s-a realizat renunţarea la fluxul de gaz fără influenţarea negativă a formării turtelor şi a umidităţii reziduale a turtelor.

ANLAUF, H., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 8, aug. 1988, p. 575—583.

E.B.

Bioreactoare — Stadiul actual şi dezvoltări recognoscibile. Procesele biotehnologice industriale se desfăşoară în general în şarje, chiar la cantităţi relativ mari de produse. În comparaţie cu procesele chimice, în esenţă procese de sinteză, procesele biologice (bioprocese) tipice sînt de degradare (scindare) şi de sinteză. În plus, bioprocesele sînt mai totdeauna procese în mai multe trepte, care se desfăşoară în acelaşi reactor, complexitatea lor întrecînd cu mult aceea a proceselor chimice de sinteză. Cerinţele adresate în primul rînd unui bioreactor pot fi rezumate astfel: repartiţie uniformă a microorganismelor şi a substanţelor nutritive peste întregul volum al culturii (amestecarea); alimentarea suficientă a biomasei cu substanţe nutritive, în special cu oxigen, prin transportul de masă prin interfaţa fazelor gaz/lichid, la toate procesele aerobe (transfer de masă gaz/lichid); înde-

părtarea căldurii produse prin metabolismul organismelor şi disiparea energiei introduse pentru realizarea primelor două cerinţe (amestecarea şi transferul de masă). Din literatură şi din activităţi în industrie se pot recunoaşte următoarele tendinţe de dezvoltare în ingineria bioreactoarelor: dezvoltarea unor procese continue, în special a procedeelor în mai multe trepte; folosirea de bioreactoare care nu sînt reactoare cu agitare; ridicarea concentraţiei de biomasă în reactor prin recircularea celulelor şi imobilizarea microorganismelor şi culturilor de ţesuturi; integrarea etapelor de prelucrare în reactor. În articol sînt tratate aceste tendinţe pe bază de exemple ilustrative. Se conclude că, deşi în prezent procesele biotehnologice sînt efectuate predominant în şarje, în reactoare cu agitare, străbaterea prognosticată pentru anii '90 a biotehnologiei necesită o conducere continuă a bioproceselor, atît pentru producerea de „Commodity Biologicals", cît şi pentru produsele biotehnologiei „noi". Această dezvoltare este împinsă înainte mai ales de cerinţe economice şi este sprijinită prin: tehnologii sterile îmbunătăţite, instrumentare mai ridicată şi automatizarea bioreactoarelor; dezvoltarea unor noi tulpini cu productivitate şi selectivitate superioare.

DECKWER, W.-D., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 8, aug. 1988, p. 583—590.

E.B.

Absorbţia oxidului de carbon într-o soluţie toluenică de $CuAlCl_4$ difenil. Se propune o modificare a compoziţiei soluţiei toluenice de $CuAlCl_4$ care conţine difenil şi se foloseşte la îndepărtarea oxidului de carbon din amestecuri de gaze, prin aceea că se adaugă un complex $AlCl_3$. $C_6H_5NH_2$ cu rol de inhibitor, legînd HCl care se poate forma. Se descrie procedeul de preparare a absorbantului. S-au determinat izotermele de absorbţie chimică a oxidului de carbon în soluţia de mai sus, precum şi tensiunile de vapori pentru două compoziţii de absorbanţi la temperaturi în intervalul 293—363 K. S-a testat, de asemenea, rezistenţa sistemelor de absorbţie studiate la umiditate în gazele tratate, constatîndu-se că prezenţa umidităţii în cantitate de 200—500 p.p.m. practic nu afectează posibilităţile de aplicare a absorbanţilor. Lucrările experimentale descrise servesc pentru obţinerea de date în vederea proiectării unor instalaţii industriale.

BUDNER, Z. şi MORAWIEC, B., Przem. Chem. 67, nr. 2, febr. 1988, p. 73—75.

T.A.

O extracţie cu bioxid de carbon supracritic din amestecuri de trigliceride şi esteri metilici de acizi graşi superiori utilizînd un sistem tip efuziune de gaz. S-a efectuat o extracţie cu dioxid de carbon supracritic ($SC-CO_2$) pentru a separa selectiv şi a concentra componentele specifice la o înaltă puritate şi o mare solubilitate din amestecuri de trigliceride şi esteri metilici de acizi graşi superiori folosind un aparat tip efuziune de gaz. Adăugarea de acetat de etil ca antrenant al CO_2 a avut darul de a produce un fluid supracritic avînd o mare eficienţă atît pentru extracţia trioleinei, cît şi pentru separarea trioleinei de un amestec de trioleină şi tristearină. Utilizarea camerei de separare, care avea ca umplutură inele Raschig din oţel inoxidabil, a făcut posibilă extracţia selectivă a esterilor metilici ai acidului oleic (C_{18-1}) dintr-un amestec de esteri metilici ai acizilor stearic (C_{18-0}), oleic (C_{18-1}), linoleic (C_{18-2}) şi linolenic (C_{18-3}). În afară de aceasta, izolarea esterilor metilici ai acizilor C_{18-0} şi C_{18-3} din amestec a devenit posibilă utilizînd atît $AgNO_3$ pe suport de tub de silicagel, cît şi acetatul de etil.

IKUSHIMA, Y., HATAKEDA, K., ITO, SH., SAITO, N., ASANO, T. şi GOTO, T., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 5, mai 1988, p. 818—823.

A.W.

Sinteza unor pulberi ceramice în soluţie şi în fază gazoasă. În prezent se depun eforturi considerabile pentru investigarea unor proceduri în vederea generării reproductibile a unei varietăţi de particule coloidale de mărimi cît mai apropiate şi compoziţie, formă şi structură bine definite. Două metode diferite de sinteza unor pulberi ceramice, care prezintă asemenea caracteristici, s-au dovedit foarte satisfăcătoare, anume tehnica mai obişnuită, care constă în precipitarea, controlată cinetic, dintr-o soluţie omogenă, şi tehnica nouă, care utilizează reacţii dintre picături de aerosoli şi coreactanţi în fază gazoasă. Ambele tehnici sînt descrise în articol. Ele permit obţinerea unor particule solide cu compoziţie chimică simplă sau formată din doi sau mai mulţi constituenţi, precum şi a unor pulberi avînd suprafaţa acoperită cu o peliculă fină. Tehnica cu aerosoli este adecvată şi pentru obţinerea de coloizi polimerici de diferite compoziţii şi mărimi modale. Exemple ale diverselor sisteme sînt ilustrate prin fotografii obţinute cu microscopul electronic şi unele din proprietăţile lor sînt discutate.

MATIJEVIĆ, E., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 6, iun. 1988, p. 98—102.

E.B.

Obţinerea la scară pilot a unui adsorbant mineral-carbonic din pămînturi decolorante uzate. S-a experimentat la scară pilot un procedeu de calcinare a pămînturilor decolorante uzate din industria de uleiuri vegetale, îmbibate cu substanţe organice care au un conţinut ridicat de carbon, într-un cuptor tip Herreshoff, cu insuflarea unei cantităţi controlate de aer pentru oxidarea parţială a substanţelor organice. Condiţiile din cuptor favorizează carbonizarea şi activarea materialului tratat. A rezultat un adsorbant omogen care constă din particule anorganice acoperite cu un strat carbonizat de substanţe organice. Produsul poate fi utilizat în multe ramuri din industria chimică, în special pentru epurarea apelor reziduale şi pentru limpezirea şi stabilizarea soluţiilor de acid fosforic de extracţie. Astfel, prin prelucrarea acestor deşeuri, se realizează concomitent protecţia mediului înconjurător şi obţinerea de avantaje economice.

GRABAS, K., RUTKOWSKI, M. şi PERZYŃSKI, B., Przem. Chem., 67, nr. 3, mart. 1988, p. 121—124.

T.A.

Silicea reziduală de la fabricarea fluorurii de aluminiu ca material de umplutură pentru cauciuc. În funcţie de condiţiile tehnologice, silicea reziduală formată în fabricarea fluorurii de aluminiu poate rezulta şi sub formă fină, amorfă, lipsită de incluziuni cristaline, care poate constitui un material de umplutură de activitate medie pentru cauciuc sau alţi plastomeri şi elastomeri. Probele de silice reziduală fină au fost caracterizate prin analiză chimică, proprietăţi fizico-chimice, analiză roentgenografică, microscopie electronică. Aceste materiale fiind introduse în cauciucul vulcanizat de tip Ker 1500 îmbunătăţesc proprietăţile mecanice ale acestuia ca de exemplu rezistenţa la întindere şi la rupere. Silicea reziduală ce precipită sub formă mai grosieră duce la rezultate inferioare.

KRYSZTAFKIEWICZ, A. şi WIECZOREK, W., Przem. Chem., 67, nr. 1, ian. 1988, p. 29—31.

T.A.

Intensificarea sulfatării CaO de către Fe_2O_3 în procesul de sorbţie oxidativă pentru îndepărtarea de SO_2 folosind sorbanţi binari Fe_2O_3/CaO. În experimentări preliminare, autorii au observat că sorbanţii Fe_2O_3/CaO manifestă reactivitate accentuată pentru îndepărtarea de SO_2 chiar la temperaturi apropiate de 500°C. În prezentul articol sînt date detalii cu privire la rezultatele experimentale şi se discută corelaţia dintre reactivitatea chimică pentru îndepărtarea de SO_2 şi proprietăţile fizice ale sorbanţilor Fe_2O_3/CaO. Aceşti sorbanţi binari au fost preparaţi prin metoda uzuală de impregnare. Reactivităţile şi capacităţile pentru îndepărtarea de SO_2 au fost stabilite prin măsurători termogravimetrice la 500°C, într-un curent de aer cu conţinut de 2—11% SO_2. S-a constatat că atît reactivitatea cît şi capacitatea de a reacţiona cu SO_2 a CaO cresc apreciabil cînd CaO este impregnat cu Fe_2O_3. Astfel: CaO ca atare reacţionează foarte slab cu SO_2 şi perioada de inducţie a sulfatării este de circa 10 min, pe cînd CaO impregnat cu circa 1,0% (în greutate) Fe_2O_3 este sulfatat cu uşurinţă şi nu există perioadă de inducţie. S-a stabilit că favorabil pentru sulfatare este un conţinut de Fe_2O_3 de 0,3—0,7%. De asemenea au fost efectuate măsurători cu privire la aria suprafeţei (cu metoda BET) şi distribuţia porilor după mărime (cu porozimetrul cu mercur), precum şi fotografii cu microscopul electronic explorator asupra sorbanţilor cu conţinut variat de Fe_2O_3, pe baza cărora s-au discutat corelaţiile dintre reactivitatea chimică la îndepărtarea de SO_2 şi proprietăţile fizice ale sorbanţilor Fe_2O_3/CaO. În continuare au fost testaţi alţi promotori şi sorbanţi pentru sulfatarea catalitică. În loc de Fe_2O_3 au fost testaţi ca promotori V_2O_5, MnO_2, NiO şi CoO. S-a constatat că acţiunea

de promotor descreşte în ordinea: $MnO_2 > V_2O_5 > Fe_2O_3 > NiO \cong CoO$. Folosirea primilor doi oxizi ca promotori trebuie, însă, evitată din motive practice şi economice. De asemenea, în loc de CaO au fost testaţi drept sorbanţi MgO, SrO şi BaO. S-a constatat că acţiunea lor descreşte în ordinea: $CaO > MgO \cong SrO > BaO$.

DAIRAKU, Y., SATO, S., SODESAWA, T. şi NOZAKI, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 4, apr. 1988, p. 1 313—1 317.

E.B.

Proprietăţi fizico-chimice ale noilor îngrăşăminte solide de uree-fosfat nitric. 1. Produse din acid azotic, rocă fosfatică şi uree. Se discută proprietăţile fizico-chimice ale îngrăşămintelor solide de azot—fosfor (NP) obţinute prin prelucrarea rocii fosfatice cu acid azotic şi uree. În general, proprietăţile fizico-chimice ale acestor produse depind în mare măsură de raporturile molare HNO_3:CaO şi uree: CaO utilizate pentru producerea lor. S-au studiat raporturi de acidulare HNO_3:CaO de 1,2 pînă la 2,1 şi de uree: CaO de 1,6 pînă la 4,0. Conţinuturile de N şi P_2O_5 erau cuprinse în domeniile 21,5—13,0 şi 29,3—9,1. Conţinutul de P_2O_5 solubil în apă a variat de la 69 la 100%, iar cel de P_2O_5 solubil în citrat de amoniu neutru între 81 şi 100%. Umidităţile relative critice ale produselor au fost cuprinse între 34,2 şi 60,9%. Toate produsele au fost acide, cu un *p*H mediu al soluţiilor de 1%, de aproximativ 2,3. Sînt descrise, de asemenea, proprietăţile unor componente individuale şi descoperirea unei noi sări, $Ca(H_2PO_4)(NO_3)\cdot(NH_2)_2CO$, ce poate servi ca îngrăşămînt.

2. Produse din acid azotic, rocă fosfatică, uree şi acid fosforic „umed" suplimentar. Au fost efectuate experimente planificate statistic pentru a determina proprietăţile fizico-chimice ale unor produse solide de uree—fosfat nitric obţinuţi prin reacţia rocii fosfatice cu acid azotic, acid fosforic „umed" şi uree. Variabilele de compoziţie au fost astfel ajustate încît să rezulte îngrăşăminte cu raporturile N:P:K de 1:2:0, 1:1:0 şi 2:1:0. Produsul 1—2—0 optim avea 13,6% N şi 28,1% P_2O_5, cu o solubilitate în citrat de amoniu a P_2O_5 de 98,9% şi o umiditate relativă critică de 54,7%. Produsul 1—1—0 optim avea 18,5% N şi 19,3% P_2O_5, cu o solubilitate a P_2O_5 în citrat de amoniu de 99,0% şi o umiditate relativă critică de 57,4%. Produsul 2—1—0 optim avea 23, % N şi 12,3% P_2O_5, cu o solubilitate a P_2O_2 în citrat de amoniu de 98,4% şi o umiditate relativă critică de 58,7%. Sînt descrise de asemenea şi proprietăţile fizice şi chimice ale altor produse.

SULLIVAN, J. M., GRINSTEAD, J. H., KIM, Y. K., Jr. şi WAERSTAD, K. R., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 5, mai 1988, p. 851—857 ; 857—865.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ

O nouă metodă de obţinere a 2,4,5,4'-tetraclordifenilsulfonei. În cadrul uzinelor chimice „Organika-Azot" din Jaworzno, R.P.P., se aplică în ultimii ani o perfecţionare a tehnologiei de obţinere a pesticidului 2,4,5,4'-tetraclordifenilsulfonă, care constă din modificarea şi simplificarea operaţiilor de izolare a produsului din masa de reacţie. Acest lucru se realizează prin extracţia directă a 2,4,5-triclorbenzensulfoclorurii din sulfomasa cu clorbenzen şi efectuarea reacţiei Friedel-Crafts direct în soluţia obţinută. Astfel se elimină o serie de operaţii laborioase legate şi de pierderi materiale. Prin aplicarea acestei metode, consumurile specifice de materii prime şi auxiliare constituie, faţă de cele anterioare: 2,4,5-triclorbenzen — 71,0%, acid clorsulfonic — 56,2%, clorbenzen — 83,8%, clorură de aluminiu — 80,8% şi metanol — 31,8%. Cantitatea de ape reziduale s-a redus de la 62,0 la 12,8 m^3/t produs.

SKOTNICKI, E., Przem. Chem., **67**, nr. 4, apr. 1988, p. 177—179.

T.A.

Purificarea antracenului brut din gudroane de huilă prin cristalizare din N-metil-ε-caprolactamă. La separarea amestecurilor provenite din gudroane de huilă, care conţin concomitent antracen şi carbazol, s-au înregistrat progrese esenţiale cînd au fost folosiţi solvenţi polari aprotici. În lucrări anterioare, autorii au folosit la purificarea antracenului o serie din asemenea solvenţi, eficienţă dovedind mai ales N-metilpirolidona (NMP) şi N,N-dimetilformamida (DMF). În prezentul studiu, ei au folosit cu succes ca solvent N-metil-ε-caprolactama (anhidră şi cu conţinut de apă) pentru separarea de carbazol şi purificarea concomitentă a antracenului prin cristalizare sau extracţie solid—lichid. Atît în cazul cristalizării, cît şi al extracţiei solid—lichid, la folosirea de NMC, în comparaţie cu NMP, s-au obţinut randamente mai ridicate în antracen pur, la o puritate puţin mai scăzută a produsului final. (Randamentul în produs — peste 90% faţă de cel teoretic, puritatea produsului — peste 95% în greutate). Conţinutul în carbazol pur a fost, în cazul folosirii de NMC, 1—2% în greutate, fiind puţin mai mare decît la folosirea de NMP. Totuşi, în toate cazurile, puritatea realizată este perfect satisfăcătoare pentru prelucrarea ulterioară a antracenului (oxidarea la antrachinonă). S-a stabilit că, cu un exces de solvent, carbazolul (dar nu antracenul) formează complecşi solubili, care sînt legaţi prin punţi de hidrogen. Acţiunea de separare a solventului se bazează deci pe această capacitate a sistemului. Comportîndu-se ca solvent eficace pentru purificarea antracenului provenit din gudroane de huilă, N-metil-ε-caprolactama poate fi luată în consideraţie pentru folosirea pe scară industrială în acest domeniu.

POLACZEK, J., TECZA, T., SZEN, A. şi LISICKI, Z., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 7, iul. 1988, p. 299—300.

E.B.

Acetat de metil: Produs secundar în procesul de producere a acidului tereftalic. Mecanismul şi vitezele de formare şi descompunere în reactorul de oxidare. Acetatul de metil este unul din principalele produse secundare în procesul de obţinere a acidului tereftalic. Studiul de faţă a fost efectuat cu scopul de a elucida unele aspecte particulare privind acest produs secundar: relaţia dintre producerea de ester şi variabilele de proces, comportarea acetatului de metil în vasul de oxidare şi recirculareа esterului la oxidare. Se relatează efectul variaţiilor unor parametri asupra formării esterului. S-au calculat de asemenea, constantele de viteză de formare a esterului şi de descompunere a lui, în condiţiile de lucru adoptate la oxidare. Descompunerea esterului are loc de preferinţă printr-o reacţie de hidroliză. Recircularea esterului la oxidare apare atunci o soluţie indicată pentru a recupera în mod selectiv acidul acetic de acest produs secundar şi pentru a reduce consumul de solvent, dat fiind ca CH_3OH se descompune în COx.

ROFFIA, P., CALINI, P. şi TONTI, S., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 5, mai 1988, p. 765—770.

A.W.

Răşină hexilfenolică pentru lacuri. Cu ajutorul planificării statistice a experimentului s-au optimizat condiţiile sintezei răşinii hexilfenilformaldehidice pure stabilindu-se următorii parametri: durata celei de-a doua etape de condensare — 3 ore, raportul molar formaldehidă : hexilfenol — 1,5—1,7:1 şi raportul molar Na_2CO_3:hexilfenol—$2{,}25\cdot10^{-2}$—$3{,}2\cdot10^{-2}$:1. Ca materie primă s-a folosit fracţiunea hexilfenolică obţinută prin alchilarea fenolului cu dimerul propenei, fracţiunea ce conţine peste 50% izomer para şi care s-a dovedit adecvată pentru sinteza răşinii dorite. Aceasta poate fi amestecată în stare topită cu ulei de tung devenind o materie primă corespunzătoare pentru obţinerea de lacuri şi vopsele.

KALEDKOWSKI, B., MAJCHRZAK, J., GRYTA, M. şi STUDENCKI, L., Przem. Chem., **67**, nr. 1, ian. 1988, p. 20, 28.

T.A.

Cercetări privind obţinerea unui liant pentru vopsele aplicate prin anaforeză. S-a elaborat un liant pe baza unui aduct al polibutadienei cu masă moleculară scăzută, cu anhidridă maleică (AM), modificat cu o răşină fenol-formaldehidică, destinat aplicării la vopsire prin anaforeză, cu vopsele solubile în apă. S-a cercetat influenţa cantităţii de AM folosită pentru sinteza aductului, a felului agentului care scindează grupările anhidridice din aduct, cum ar fi apa sau alcoolii primari, a tipului de răşină fenol-formaldehidică utilizată ca agent de modificare în cantitate de 10% faţă de masa uscată de aduct şi a compoziţiei amestecului de solvenţi, asupra proprietăţilor liantului şi a peliculei de vopsea rezultate. Conţinutul optim de AM din aduct care asigură îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice şi a rezistenţei peliculelor de vopsea este de 18—20% faţă de polibutadienă. Alcoolul metilic a

dat cele mai bune rezultate dintre agenţii de scindare a grupărilor de anhidridă testaţi. Utilizarea răşinii rezolice pentru modificarea aductului a asigurat cele mai bune calităţi ale peliculelor de vopsea, cum ar fi aspectul, duritatea, rezistenţa chimică şi la şoc. Sistemul de solvenţi influenţează în primul rînd uniformitatea vopsirii; rezultatele optime s-au obţinut cu un amestec de etilenglicol cu alcool diacetonic sau izopropanol în proporţie 70:30.

KUCZYŃSKA, H., MANCZYK, K., PAJAK, A., NIKLEWICZ, M. şi CHWALIBÓG, A., Polimery, 33, nr. 4, apr. 1988, p. 129—132.

T.A.

Sinteza unor derivaţi graşi epoxidaţi parţial cloruraţi şi utilizarea lor ca aditivi pentru materiale plastice. Uleiurile şi esterii de acizi graşi epoxidaţi pot mări considerabil eficacitatea sistemului stabilizator primar în PVC. Uleiurile epoxidate nu au efect asupra culorii iniţiale şi trebuie adăugaţi costabilizatori costisitori în acest scop. Grăsimi nesaturate şi esteri metilici de acizi graşi au fost mai întîi cloruraţi parţial, iar apoi epoxidaţi. Probele au fost încorporate în formulări de PVC şi efectul lor stabilizator a fost comparat cu cel al grăsimilor epoxidate din comerţ. Acţiunea în timp îndelungat creşte funcţie de grupele epoxidice, iar culoarea iniţială se îmbunătăţeşte funcţie de conţinutul de Cl (pînă la 7% în greutate Cl). Uleiutrile de soia parţial clorurate, epoxidate, cu un conţinut în Cl de 3—5% şi uleiurile de in clorurate, epoxidate, cu 4,5—6,5% în greutate Cl conferă o culoare iniţială considerabil mai bună probelor de PVC decît costabilizatorii din comerţ pe bază de grăsime epoxidată, prezentînd în acelaşi timp o stabilitate comparabilă pe termen lung.

GULL, R., Fat Sci. Technol., 90, nr. 5, mai 1988, p. 200—203.

A.W.

PETROL. PETROCHIMIE

Influenţa unor substanţe dăunătoare asupra procesului de obţinere prin adsorbţie a *n*-alcanilor din distilate medii de ţiţei după procedeul Parex. I. *n*-Olefine cu catenă lungă. Procedeul de obţinere prin adsorbţie a *n*-alcanilor din distilate medii de ţiţei foloseşte materii prime tratate în prealabil hidrocatalitic. Acest tratament prealabil este necesar pentru înlăturarea unor substanţe dăunătoare, cum sînt olefinele, unii heterocompuşi etc., minimalizînd în modul acesta dezactivarea sitelor moleculare 5A folosite în procesul de adsorbţie. În condiţiile procedeului Parex, nu este înlăturată complet formarea de *n*-olefine din *n*-alcani. Ea are loc, însă, de abia la temperaturi peste 673 K, adică în afara condiţiilor de conducere a procesului, în dependenţă de lungimea catenelor *n*-alcanilor şi de timpul de şedere în instalaţie. Prezenţa *n*-olefinelor este atribuită unei homolize a *n*-alcanilor, urmată de disproporţionare, şi unei cracări a compuşilor heterogeni nedegradaţi la tratamentul hidrocatalitic. Autorii au cercetat influenţa unor *n*-olefine cu catenă lungă asupra comportării sitei moleculare în procesul de obţinere prin adsorbţie a *n*-alcanilor dintr-un distilat mediu de ţiţei tratat hidrocatalitic. Cercetările au fost efectuate cu o sită molecuară de tip NaCa5A, într-o instalaţie pilot. Capacitatea de sorbţie a adsorbantului în procesul ciclic adsorbţie/desorbţie a fost caracterizată prin capacitatea de străpungere pentru *n*-alcani şi prin lungimea zonei de schimb de masă. S-a stabilit că *n*-olefinele conţinute în materia primă influenţează puternic procesele de difuziune şi capacitatea sitei moleculare, pentru *n*-alcani. Adsorbţia *n*-olefinelor cu catenă lungă cauzează o dăunare a adsorbantului, care este ireversibilă în condiţiile normale ale procesului, putînd fi înlăturată numai prin regenerare oxidativă. Ca urmare, trebuie alese în practică acele condiţii ale procesului de sorbţie şi ale hidrorafinării prevăzute în proces pentru materia primă care exclud formarea unor asemenea compuşi şi ale precursorilor lor (heterocompuşi).

SPINDLER, H. şi ERMISCHER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 6, iun. 1988, p. 255—257.

E.B.

APE REZIDUALE

Cinetica şi ingineria de reacţie la purificarea anaerobă a apelor reziduale. Purificarea anaerobă a apelor reziduale prezintă ca avantaje: lipsa de costuri pentru introducerea de oxigen, formarea de nămoluri într-un exces mult redus, producerea de biogaz, care poate fi folosit drept suport de energie. Cauza privilegierii procedeului aerob constă în necesarul de investiţii atunci cînd procedeul anaerob se găsea la începutul dezvoltării sale. Între timp s-au adunat cunoştinţe mult mai vaste cu privire la microbiologia, cinetica şi ingineria de reacţie ale purificării anaerobe a apelor reziduale, astfel încît se poate trece la o aplicare largă a acestui procedeu interesant atît din punct de vedere economic cît şi din punct de vedere ecologic. Degradarea anaerobă a hidraţilor de carbon, grăsimilor şi albuminelor are loc în trei etape, în care acţionează bacterii diferite. În proces rezultă acid acetic, a cărui degradare are rol primordial la purificarea anaerobă a apelor reziduale. În numeroase articole, viteza de reacţie a metabolismului acidului acetic de către bacterii metanogene, considerată uneori etapa cea mai lentă la degradarea anaerobă, poate fi descrisă la valori constante de *p*H, prin cinetica lui Monod, folosind cantitatea totală de acid acetic, adică disociat şi nedisociat, drept substrat pentru catabolism. Unii autori încearcă să includă influenţa valorii *p*H-ului folosind ca substrat numai acidul acetic nedisociat, pe motiv că numai acesta poate difuza prin peretele celular; după ei, viteza de reacţie poate fi descrisă prin cinetica lui Haldane. Sînt discutate şi alte rezultate şi interpretări, mai noi, cu privire la cinetica reacţiei. Din cunoştinţele obţinute s-au tras o serie de concluzii privind aspecte ale ingineriei de reacţie. Pentru calcularea reactorului s-a pornit de la o serie de considerente: etapa determinantă de viteză este degradarea acidului acetic; aceasta se produce după o cinetică de tip Monod, la concentraţii de acid mai mici de 10 000 mg/l CSB şi *p*H = 7, la care împiedicarea prin exces de substrat poate fi neglijată; reactorul este complet amestecat etc. Sînt discutate modelele pentru un reactor anaerob convenţional, fără recircularea bacteriilor, pentru un reactor folosit în procedeul anaerob cu nămol activat (procesul cu contact) şi pentru reactoare anaerobe cu material-suport din particule de material expandat. Se face o comparaţie între ultimele două procedee menţionate.

WIESMANN, U., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 6, iun. 1988, p. 464—474.

E.B.

DIVERSE

Denocivizarea şlamurilor de la galvanizare. În urma unor lucrări experimentale efectuate, s-a constatat că şlamurile de la galvanizare care conţin cianuri şi combinaţii ale metalelor grele ce trec uşor în apă, pot fi denocivizate prin amestecare cu deşeuri de asfalt sau alte fracţiuni petroliere grele şi ulei de transformator uzat, sau alte fracţiuni de ulei. Se pot utiliza, de asemenea, deşeuri de polipropilenă atactică sau de ceară de polietilenă. Metoda este simplă — constă din uscarea şi mărunţirea şlamului, urmată de amestecare cu componentele organice şi are o eficacitate ridicată: extractele apoase din produsele rezultate, pe baza conţinutului redus de metale grele, cianuri şi fenoli, pot fi clasificate ca apa potabilă sau apa de clasa I şi II de puritate. Compoziţiile rezultate sînt rezistente termic şi mecanic şi pot fi utilizate în diferite scopuri, de exemplu ca material de umplutură pentru polimerii termoplastiei sau mase bituminoase. Metoda propusă de valorificare a şlamurilor de la galvanizare constituie o măsură de protecţie a mediului înconjurător, oferind şi avantaje economice.

ZIELIŃSKI, J., GURDZINSKA, E. şi BUKOWSKI, A., Przem. Chem., 67, nr. 3, mart. 1988, p. 118—120.

T.A.

Cercetări privind pericolele pe care le prezintă N,N'-dinitrozopentametilentetramina. Cercetările efectuate cu privire la proprietăţile periculoase ale N,N'-dinitrozopentametilentetraminei (DNPMTA) folosită drept agent de expandare în industria cauciucului, au demonstrat că aceasta este o substanţă inflamabilă, sensibilă la şoc şi descompunerea ei se poate autoaccelera, în care caz decurge violent cu degajarea unor cantităţi mari de căldură şi de produse gazoase inflamabile. Descompunerea cu autoaccelerare a DNPMTA are

loc în intervalul de temperatură 170—180°C datorită unor descompuneri locale posibile, capabile să cuprindă întreaga masă de produs. Substanţele de flegmatizare testate, minerale şi organice, nu sînt suficient de eficace: cele organice, deşi elimină pericolul de explozie, măresc pericolul de foc. Nici una nu inhibă descompunerea cu autoaccelerare. DNPMTA formează amestecuri explozive periculoase. Cercetarea efectuată a permis o caracterizare a DNPMTA din punctul de vedere al pericolelor pe care le prezintă fabricarea, transportul, depozitarea şi utilizarea acesteia, fără a soluţiona problemele securităţii muncii legate de acest produs.

HANCYK, B. şi RING, E., Przem. Chem., 67, nr. 2, febr. 1988, p. 67—69.

T.A.

Stocarea sigură de produse în industria chimică. Substanţele minuite în industria chimică prezintă deseori proprietăţi periculoase şi pot cauza acţiuni dăunătoare. În parte este vorba de acţiuni secundare ale proprietăţilor urmărite. Există trei tipuri de proprietăţi periclitante fundamentale: pericol de explozie, inflamabilitate şi periclitarea sănătăţii. Multe substanţe prezintă în plus proprietăţi periclitante pentru apă, adică prezintă un pericol pentru fauna şi flora care trăiesc în şi cu apă. În general, substanţele prezintă pericole şi acţiuni dăunătoare numai atunci cînd sînt puse în libertate sau pregătite sau repartizate sau activate în mod periculos. Deoarece produsele sînt stocate de obicei bine ambalate şi la temperaturi nu prea ridicate şi deoarece nu sînt solicitate sau activate mecanic sau termic în aparate şi maşini complicate, ar rezulta că simpla depozitare a produselor să nu prezinte pericole ceea ce nu corespunde totdeauna realităţii. În articol sînt prezentate principiile fundamentale, generale, referitoare la o depozitare sigură, adică se arată modul cum se poate minimaliza potenţialul de securitate, cum se pot evita influenţe perturbante şi cum se pot limita unele efecte posibile. Se arată că de stadiul actual al conceptului de securitate trebuie să se ţină seamă la planificarea, construcţia şi funcţionarea de depozite. O serie de exemple sînt folosite pentru a se demonstra modul în care trebuie să se ţină seamă în practică de proprietăţile produselor stocate.

PILZ, V., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 6, iun. 1988, p. 452—463.

E.B.

Conservarea antimicrobiană a agenţilor lichizi de spălare şi curăţire. Ca la toate substanţele naturale sau la cele sintetice asemănătoare celor naturale, în domeniile concentraţiilor mici, are loc o alterare microbiană şi la agenţii lichizi de spălare şi curăţire. Microorganismele care produc alterarea se pot adesea înmulţi în condiţii de *p*H extreme. De aceea, de la început este necesar pentru fiecare produs să se stabilească măsuri de protecţie corespunzătoare. În formă concentrată, chiar materiile prime biologic degradabile sînt ferite de regulă de o alterare microbiană, care se produce însă la majoritatea formulărilor din produsele comerciale. Drept urmare, adaosul unui conservant chimic este imperios necesar. În acest scop se utilizează preferenţial substanţe anume recomandate pentru cosmetice, la concentraţii bine stabilite. În articol se dau informaţii privind criteriile de alegere a unui conservant indicat şi metodele de examinare necesare. Pentru unele din substanţele active cele mai uzuale, se dă spectrul de acţiune contra diferitelor microorganisme ce produc alterare, cît şi dependenţa lui de *p*H-ul produsului protejat. Numai o selecţionare minuţioasă şi o dozare binechibzuită permit protejarea eficientă a beneficiarului şi a mediului ambiant.

WALLHÄUSSER, K. H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114**, (61) nr. 8, 5 mai 1988, p. 319—323.

A.W.

Index de cărţi recenzate pe anul 1988

Aditivi pentru materiale plastice *4*,308
Analiza granulometrică a sedimentelor. Semnificaţii genetice. *2*,154
Bazele fizico-chimice ale sulfurării combinaţiilor conţinînd arsen *10*,890
Cartea cercetătorului chimist începător *9*,750
Cataliza eterogenă. Lucrările celui de al 6-lea simpozion internaţional *4*,329
Chimia compuşilor organometalici de suprafaţă: o abordare moleculară a catalizei eterogene *12*,1127
Chimia sărurilor topite. Introducere şi aplicaţii speciale *2*,166
Chimia — un atu pentru viitor *12*,1107
Chimie anorganică *10*,854
Chimie cuantică aplicată *6*,476
Chimie nucleară *2*,127
Cinetica dizolvării electrochimice a metalelor *5*,401
Cristalografie chimică cu neutroni pulsaţi şi radiaţii X sincronice *7*,576
Cromatografia '84. Lucrările conferinţei referitoare la progresele în cromatografia de lichide *2*,116
Cum se construiesc matriţele pentru injecţie *5*,415
Designul molecular al compuşilor tautomeri *8*,652
Dezagregarea sub presiune în chimia analitică *7*,598
Domeniul temporal în dinamica structurală şi a suprafeţei *11*,946
Feromonii în combaterea insectelor dăunătoare *8*,652
Fotochimie supramoleculară *4*,372
Implicaţii bioenergetice ale coloranţilor *9*,744
Ingineria prelucrării hidrocarburilor III *1*,49
Manualul poliuretanilor. ICI *5*,451
Poliacetilene *4*,326
Polimeri conductori — aplicaţii *1*,58
Probleme de chimie aplicată *12*,1031
Progrese în chimia compuşilor organosilicici *8*,663
Progrese în chimia şi tehnologia poliolefinelor *1*,74
Ruperea polimerilor *2*,116
Serviciul de informare cristalografică pentru suprafeţe. Manual de structură de suprafaţă *6*,489
Siguranţa în funcţionare a utilajelor petrochimice *4*,333
Sinteze de coloranţi azoici *6*,486
Sisteme de oxido-reductază reconstruite *2*,137
Spectroscopia de reflexie difuză şi de transmisie în infraroşul apropiat *9*,813
Stocasticitatea şi redistribuirea intramoleculară a energiei *1*,31
Straturi interfazice de polielectroliţi *4*,321
Tabele chimice şi tabele de calcul pentru practica analitică *8*,657
Teoria eficienţei, *11*,936
Transformarea compuşilor organici în materiale mai mult sau mai puţin obişnuite *10*,880
Utilaj tehnologic pentru industrii de proces *5*,396

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă — 133, Bucureşti

Index 44304

Index de autori pe anul 1988

A

Albu, B. 9, p. 769
Anca, I. S. 4, p. 364
Anca, Z. 2, p. 179
Andreescu, G. 5, p. 397
Andrei, C. 9, p. 745; 12, p 1068
Angelescu, A. 4, p. 368
Anghel, C. 11, p. 965
Anghel, V. 11, p. 965
Antohe, N. 7, p. 577
Apostolescu, M. 3, p. 241; 6, p. 540

B

Balaban, A. T. 12, p 1026
Balasanian, I. 11, p. 959
Bandrabur, F. 6, p. 540
Bangoura, M. 4, p. 340
Bâldea, I. 3, p. 219
Bănică, F. G. 5, p. 438; 6, p. 524
Bărbulescu, N. 4, p. 330
Bădica, D. 2, p. 132
Bărdăşan, C. 9, p. 757
Bărbîntă, V. 12, p. 1049
Bejan, D. 10, p. 881
Belsadski, M, 2, p. 132
Bekiaris, C. 6, p. 483
Berdan, I. 2, p. 143
Beu, L. 10, p. 852
Bîlbă, D. 2, p. 167; 10, p. 881, 11, p. 944
Boeriu, C. 2, p. 175; 6. p. 531
Boldijar, A. 11, p. 941
Bora, G. 10, p. 852
Bornaz, C. 6, p. 487; 9, p. 751
Boruzi, G. 9, p. 754
Bota, T. 12, p. 1084; 12, p. 1089
Bozga, R. 6. p. 477
Brădeanu, A. 4, p. 334
Breazu, D. 10, p. 852
Brebeanu, A. 5, p. 397
Budeanu, C. 7, p. 577
Bugaru, E. 12, p 1073
Bugiu, E. 9, p. 766
Bujeniţă, P. 12. p. 1073
Bulearcă, M. 5, p. 442

C

Cadiş, E. 3, p. 222
Calistru, C. 8. p. 677; 9, p. 775; 11, p. 954
Calu, M. 4, p. 340
Calu, N. 2, p. 143; 4, p. 340
Călugăru, E. M. 2, p. 124
Căluşaru, A. p. 117; 4, p. 309; 12, p. 1044
Căproiu, R. 6, p. 528
Ceauşescu, D. 1, p. 80.
Cernenco, A. 12, p. 1073
Cheşca, D. 9, p. 754
Cheţa, I. 12, p. 1128
Chifu, E. 2, p. 138
Chiriţă, A. 8, p. 708
Ciobanu, M. 12, p. 1089
Ciocăzanu, I. 3, p. 227; 4, p. 330; 6, p. 487; 9. p. 751
Ciolac, S. 3, p. 273; 8, p. 712; 9, p. 798
Cimpoeru, C. 11, p. 972
Ciugureanu, C. 7, p. 577; 8, p. 687
Cocheci, V. 2, p. 175; 6, p. 531; 10, p. 872
Coloşi-Esca, D. 2, p. 179
Condor, M. 8, p. 706
Constantin, I. 3, p. 247
Constantinescu, T. 12, p 1141
Cosăveanu, A. 12, p. 1073
Costea, E. 2, p. 124
Coşofreţ, V. V. 9, p. 791; 12, p. 1155
Cotarcă, L. 10, p. 872
Csunderlik, C. 6, p. 545; 8, p. 660; 10, p. 872
Crăciunel, I. 6, p. 524
Crişan, C. 7, p. 623
Crivei, L. 6, p. 495
Cruceanu, M. 8, p. 687
Cruceru, M. I, p. 72
Culeţu, H. 2, p. 132
Cuptor, I. 9, p. 781
Curcăneanu, Ş. 6, p. 516; 7, p. 603
Curtui, M. 12, p. 1099

D

Dan, F. 11, p. 959
Danciu, T. 3, p. 213
Daragiu, E, 9, p. 760
Dascălu, D. 9, p. 806
David, M. 3, p. 237
Davidescu, C. M. 12, p. 1080
Deaconeasa, V. 10, p. 891
Deleanu, T. 4, p. 322; 7, p. 582
Demeter-Vodnar, I. 2. p. 138
Deneş E. 8, p. 653
Diacu, E. 6, p. 524
Dincă, V. 4, p. 368; 12, p. 1040
Dobre, T. 4, p. 354
Dobrescu, D. 12, p. 1155
Dobrinescu, D. 3, p. 267; 5, p. 446
Dogaru, V. 3, p. 227
Dogaru-Meltzer, V. 4, p. 330
Domnişteanu, G. 3, p. 283
Dragnea, M. 9, p. 798
Drăgan, D. 3, p. 252
Drob, P. 9, p. 798
Drugărin, C. 10, p. 897
Duca, A. 10, p. 881
Dumitrescu, N. 3, p. 262; 9, p. 794
Dumitrescu, V. 3, p. 262; 9, p. 794
Dumitriu, V. 12, p. 1060

E

Eisler, S. 2, p. 128; 8, p. 660
Eliu-Ceauşescu, M. I, p. 80
Eliu-Ceauşescu, V. 1, p. 80, 10, p. 897
Enache, M. 5. p. 397
Ene, D. 7, p. 573
Ene, D. I. 3, p. 278

F

Fieroiu, V. 4, p. 315
Fetti, S. 10, p. 852
Fey, L. 3, p. 222
Fieroiu, V. 12, p. 1009
Filip, I. R. 7, p. 603
Filip, V. 7, p. 603
Floarea, O. 4, p. 354; 5, p. 419; 7, p. 593; 8, p. 682, 12, p. 1113
Florescu, M. 1, p. 11; 12, p. 1012
Foca, N. 9, p. 757

G

Ganea, R. 12, p. 1093
Gaşpar, M. 10, p. 869
Gavrilă, E. 2. p. 138
Găinar, I. 12, p. 1049
Gărduş, V. 1, p. 75, 2, p. 185
Găzdaru, V. 7, p. 586
Geană, D. 1, p. 78; 3, p. 213; 4, p. 315
Georgescu, D. 6, p. 528
Georgescu, O. 1, p. 59
Georgescu, S. 3, p. 283
Gheban, D. 8, p. 706
Gheban, L. 8, p. 706
Gheorghe, A. V. 3, p. 222
Gheorghe, G. 5, p. 397
Gherasimov, E. 10, p. 872
Giurginca, M. 12, p. 1073
Glatt, H. H. 6, p. 545
Gocan, S. 7, p. 623
Goidea, D. 5, p. 397
Gothard, F. A. 6, p. 490
Grigoraş, M. 12, p. 1021
Grigoriu, I. 11, p. 959;
Guia, L. 7, p. 606
Guşatu, N. 4, p. 368
Gutt, G. 3, p. 241; 4, p. 346
Gutt, S. 3, 241; 4, p. 346

H

Haiduc, I. 7, p. 623; 12, p 1099
Hainăroşie, C. 1, p. 72
Herman, M. 3, p. 222
Herrador, M. A. 1, p. 79
Hodişan, T. 7, p. 623
Hogea, I. 1, p. 59
Hopîrtean, I. 12, p. 1133
Horoba, E. 10, p. 855
Hudea, I. T. 7, p. 589

I

Iacobini, A. 12, p. 1122
Iancu, R. 7, p. 612
Iatan, R. I. 3, p. 278
Idiţoiu, C. 8, p. 653
Ilie, V. 12, p. 1146
Iliuţă, I. 5, p. 442
Ioana, P. 12, p 1068
Ion, I. V. 5, p. 438
Ion, R. M. 2, p. 132
Ion, V. 12, p. 1060
Ionescu, A. 1, p. 72
Ionescu, C. 5, p. 402
Ionescu, M. 4, p. 368
Ionescu, M. 12, p. 1016
Ionescu, M. 12, p. 1060
Ionescu, M. 12, p. 1089
Ionescu, M. S, 9, p. 791
Ioniţă, L. 6, p. 515
Ivan, G. 12, p. 1073
Ivănescu, D. 12, p. 1093
Ivăşcan, S. 3, p. 241; 4, p. 346; 6, p. 540

J

Jecu, L. 7, p. 586
Jinescu, G. 5, p. 426; 12, p. 1122
Jinescu, V. V. 1, p. 75; 2, p. 185
Jitaru, M. 3, p. 219
Jitian, S. 10, p. 900
Julean, I. 5, p. 411

K

Kuzman-Anton, R. 3, p. 284; 4, p. 370

L

Landauer O. 3, p. 213; 4, p. 315
Lavric, V. 5, p. 426
Lazăr, M. 4. p. 364
Lăzărescu, M. 1, p. 72
Leonte, C. 1, p. 32
Liteanu, C. 10, p. 866
Löwy, D. A. 3, p. 219
Luca C. 3, p. 231; 10, p. 859, 12, p. 1141
Luchian, A. 6, p. 477
Lupuţiu, M. 2, p. 143

M

Magyar, L. 12, p. 1103
Manolache, M. 12, p. 1089
Marc, M. 10, p. 866
Maria, G. 1, p. 45
Marcu, G. 12, p. 1108
Marcu, G. 6, p. 495; 12, 1108
Marcu, T. 12, p. 1108
Mateescu, A. G. 5, p. 434
Mateescu, D. C. 5, p. 434
Matei, F. 9, p. 757
Matei, V. 4, p. 371; 6, p. 535
Măruţoiu, C. 2, p. 164; 3, p. 257; 6. p. 542; 8, p. 706
Meghea, A. 8, p. 664
Merca, E. 6, p. 543; 8, p. 658
Micu, M. 10, p. 850
Mihai, M. 5, p. 419; 7, p. 593; 8, p. 682; 12, p. 1113
Mihailciuc, S. 7, p. 586
Mihăilă, G. 1, p. 32; 3, p. 231; 8, p. 687; 10, p. 859
Mihalache, I. 12, p. 1060
Mishra, A. P. 5, p. 406
Mishra, S. K. 5, p. 406
Miu, I. 9, p. 766
Mocanu, E. 2, p. 132
Moga-Gheorghe, S. 3, p. 227; 4, p. 330; 6, p. 487; 9, p. 751
Morcan, G. 3, p. 273, 8, p. 712
Moroianu, R. 12, p. 1084
Moţit, H. M. 8, p. 698
Muja, I. 5, p. 397
Musca, G. 2, p. 128; 8, p. 660
Mustea, A. 9, p. 766
Mutihac, L. 12, p. 1141

N

Nacu, A. 11, p. 944
Naiman, M. 6. p. 483
Naşcu, H. 3, p. 257
Nechifor, G. 9, p. 769
Negoiu, D. 2, p. 170; 4, p. 334
Negulescu, I. I. 2, p. 124
Nemeş, M. 6, p. 499
Niac, G. 1, p. 38
Nicoară, E. 3, p. 267
Nicolau, M. 1, p. 72
Nicu, V. 4, p. 359
Nistor, I. 8, p. 698
Niţă, A. 7, p. 586
Niţă, P. 9, p. 798
Niţă, S. 8, p. 708
Niţu, I. 11, p. 937
Niţulescu, D. 6, p. 477
Novac, A. 10, p. 872
Nuţiu M. 8, p. 653

O

Oana, D, 2, p. 128
Obogeanu, F. 5, p. 397
Oniciu, L. 3, p. 219; 7, p. 616
Oniscu, C. 10, p. 855
Oroian, M. 9, p. 766

P

Panaitescu, G. 5, p. 416; 7, p. 599
Panea, T. 12, p. 1108
Paruta, L. 11, p. 941
Pasat, G. D. 10, p. 904
Pascu, N. 6, p. 495
Patron, L. 10, p. 891
Pavel, A. 1, p. 65; 9, p. 806; 11, p. 976
Pârlea. G. 3, p. 284; 4, p. 370
Pârlea, M. 3, p. 284; 4, p. 370
Păcurariu, C. 5, p. 411; 6, p. 543
Pălivan, C. 12, p. 1155
Părăuşanu, V. 4, p. 368
Păscuţ, M. 7, p. 609
Pătraşcu, C. 3, p. 267
Pătruţ, V. 6, p. 542
Păun, J. 9, p. 760
Peleanu, I. 8, p. 664
Peter, F. 8, p. 660
Petrean, O. 10. p. 852
Petride, A. 6, p. 483
Petrescu, S. 3, p. 237; 8, p. 677; 9. p. 775; 10, p. 876; 11, p. 954
Petrescu, V. 1, p. 28
Pică, E. M. 10, p. 888; 11, p. 970
Platon, V. 8, p. 691
Podină, C. 12, p. 1032
Pop, E. 12, p. 1093
Pop, G. 2, p. 128; 3, p. 283; 8, p. 660; 12, p. 1093
Pop, I. 1, p. 38
Popa, A. 2, p. 124; 3, p. 231; 8, p. 687, 10, p. 859
Popa, E. 4, p. 371, 6, p. 535
Popa, M. 7, p. 577
Popa, M. V. 11, p. 972
Popovici, E. 8, p. 687
Poraicu, M. 6, p. 543; 8, p. 658
Popescu, G. 9, p. 769
Popescu, M. 4, p. 371; 6. p. 535
Potmischil, F. 6, p. 483
Praisler — Stoica, M. 6, p. 528
Pupăză, V. 4, p. 346

R

Rădoi, I. 6, p. 499
Roman, I. 9, p. 798
Roşca, G. 2, p. 179
Roşu, T. 2. p. 170; 4, p. 334
Rugină, T. 10, p. 869
Russu, R. 5, p. 397

S

Sahini, V. E. 12, p. 1032
Sandu, I. 2, p. 143; 4, p. 340
Sarău, A. 12, p. 1093
Sasca, V. 8, p. 670
Sava, G. 12, p. 1054
Sava, T. 12, p. 1049
Savii, G. 8, p. 670
Sauciuc, A. 9, p. 766
Saxena, K. K. 7, p. 622
Saxena, R. S. 7, p. 622
Sârbu, C. 2, p. 164; 3, p. 257; 6, p. 542
Sârghie, I. 2, p. 167
Săcărescu, L. 10, p. 869
Sălăjan, M. 2, p. 138
Săndulescu, D. 12, p. 1054
Săvescu, V. 6, p. 490
Schmidt, L. 7, p. 609; 11, p. 972
Scorei, R. 7, p. 606
Scurei, H. 9, p. 791
Sebe, I. 7, p. 573; 9, p. 754; 10, p. 850, 11, p. 937
Seracu, D. 1, p. 54
Sharma, S. 7, p. 622
Sidon, C. 11, p. 937
Silberg, I. A. 3, p. 219
Simion, A. 4, p. 371
Simion, C. 2, p. 167
Simionescu, C. I. 12, p. 1021
Sîrbu, I. 12, p. 1146
Sîrbu, L. 12, p. 1084
Spiridon, G. I, p. 50; 8, p. 718
Stoenescu, F. 12. p. 1060
Stoica, L. 11, p. 947; 12, p. 1103
Stoica, M. 1, p. 59
Stoica, R. 12, p. 1040
Stoica, T. 12, p. 1084
Straja, S. 6, p. 516
Strătulă, C. 6, p. 506; 12. p. 1128
Suărăşanu, V. 6, p. 490
Surcel, D. 2, p. 179
Surmeian, M. 12, p. 1155
Sutiman, D. 7, p. 606
Szép, A. 1, p. 32; 3, p. 237

Ş

Şerban, S. 12, p. 1036
Şimandan, T. 4, p. 327
Şotcă, D. 12, p. 1084
Ştefănescu, M. 8. p. 670
Şunel, V. 7, p. 577

T

Taloi, D. 3, p. 247
Tamaş, V. 9. p. 760; 12, p. 1155
Tănase, A. 6, p. 528
Teodorescu, L. 2, p. 132
Teodorescu, N. 1, p. 75; 2, p. 185
Teodorescu, Ş. 7, p. 612
Tiţă, D. 5, p. 411
Tocaci, E. 7, p. 612
Toma, B. C. 3, p. 219
Tomescu, M. 12, p. 1128
Tomescu, V. 9, p. 745
Tomi, P. 12, p. 1093
Torreş, C. 1, p. 79
Trandafir, I. 3, p. 283
Tribunescu, P. 6, p. 543; 8, p. 658
Tudose, R. Z. 4, p. 359; 10, p. 876

U

Ungureanu, S. 2, p. 151; 4, p. 359
Urseanu, F. 6, p. 477
Utfineanţu, S. 6, p. 545

V

Valenţa, K. 6, p. 545
Vasilescu, E. 3, p. 273, 8. p. 712
Vasilecsin, N. 6, p. 499
Văcărescu, D. 8, p. 664
Velea, T. 3, p. 247
Vîlceanu, R. G. 12, p. 1080
Vîlcu, R. 4, p. 330; 12, p. 1049
Vlad, I. 1, p. 59
Vlassa, M. 2, p. 164
Vlădea, R. 4, p. 327
Vlădescu, L. 1, p. 50; 8. p. 718
Vlăduţiu, L. 3, p. 247
Vodnar, D. 8, p. 719
Vodnar, I. 8, p. 719
Voiculescu, A. 8, p. 708
Volintiru, T. 12, p. 1073
Vuţă, G. 1, p. 32

W

Wohl, A. 3, p. 283
Woinaroschy, A. 2, p. 155
Woinaroschy, S. 4, p. 368

X

Xinjun, M. 5, p. 402

Y

Yadava, K. L. 5, p. 406

Z

Zamfir, M. 7, p. 586
Zălaru, F. 8, p. 664
Zăvoianu, D. 3, p. 227; 4. p. 330; 6, p. 487; 9, p. 751
Zugrăvescu, P. 12, p. 114

Index de subiecte pe anul 1988

A

Accelerare, sistem de ~ a polimerizării propilenoxidului 2,1
Acceleratori de polimerizare prin cicloadiţie — acizii Lewis 12,1021
Acenafteni în complexe moleculare cu acţiune rodenticidă. Brevet R.S.R. 8,705
Acetalice, materiale ~ (adezivi şi peliculogeni), investigaţii toxicologice 6,535
Acetat de laurilamină — colector de separare a cuprului prin flotaţie 11,947
Acetat de stearilamină — colector de separare a cuprului prin flotaţie 11,947
Acetilarea cu anhidridă acetică a aminoacizilor 2,128
Acetilenă, derivaţi cloruraţi de ~ în sisteme binare 8,687
Acid 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfonic, analiza amestecurilor cu acid sulfuric 3,252
Acid p-aminobenzoic, esterul său 2-dietilaminoetilic. Brevet R.S.R. 2,188
Acid anisic, preparare. Brevet R.S.R. 4,363
Acid aspartic, acetilare cu anhidridă acetică 2,128
Acid cianacetic, esterificare cu alcool alilic 2,124
Acid 3-clor-4-aliloxifenilacetic, preparare. Brevete R.S.R. 7,611; 9,753
Acid cromotropic, ca reactiv în determinarea spectrometrică a ionului clorat 8,718
Acid di-2-etilhexilfosforic, preparare. Brevet R.S.R. 7,585
Acid ditioglicolic în complecşi cu cadmiu şi plumb 7,622
Acid fluorhidric, acţiunea sa corosivă asupra oţelului emailat 7,609
Acid fosforic de extracţie, distilare azeotropă 10,866
Acid L-glutamic, acetilare cu anhidridă acetică 2,128
Acid izobutiric obţinut prin oxidarea izobutiraldehidei 6,543
Acid L-asparagic, derivatii săi cu acţiune antitumorală 7,577
Acid 3-mercaptopropionic, determinare polarografică 10,881
Acid 4-nitrobenzoic, preparare. Brevet R.S.R. 7,585
Acid p-hidroxibenzoic, esterificare cu alcool n-propilic 10,855
Acid picrolonic în complex ternar cu zinc 3,262
Acid polifosforic — catalizator de alchilare a benzenului 1,59
Acid sulfuric, coroziunea în soluţii de ~ a oţelului 1,65
Acid sulfuric, prin sinteză electrogenerativă 7,616
Acid tartric, preparare 8,660
Acid tioglicolic, determinare polarografică 10,881
Aciditate gastrică, preparate pentru reducerea acesteia, 7,603
Acilarea anilinei, transpunerea în sistem continuu a procesului 12,1064
Acizi benzilidenmalonici, determinări calorimetrice în reacţii de formare 9,751
Acizi dialchilditiofosforici, ca agenţi de extracţie 12,1099
Acizii Lewis, ca acceleratori ai reacţiei Diels-Alder 12,1021
Acizi sulfonici cu masă moleculară mare ca tenside anionice 12,1040
Acoperiri de polimeri pe metale, investigaţii elipsometrice 10,900
Acridinici, compuşi ~ ca reactivi în cromatografia pe strat subţire 2,164
Acrilat de etil în sisteme de copolimerizare. Brevet R.S.R. 4,345
Acrilic, lac ~, decapant pentru îndepărtarea peliculelor din acesta. Brevet R.S.R. 3,212
Acrilici, copolimeri ~ pentru obţinerea de auxiliari pentru benzină 12,1036
Acrilo-butadienic, liant ~ pentru finisări în pielărie. Brevet R.S.R. 4,345
Acrilonitril, reducere electrochimică 3,219
Acrilonitril în sisteme de copolimerizare. Brevet R.S.R. 4,345
Adezive, compoziţii ~ pentru etanşarea plăcilor de azbociment. Brevet R.S.R. 12,1043
Adezive, materiale acetalice ~ investigaţii toxicologice 6,535
Adiponitril obţinut prin transformarea electrochimică a acrilonitrilului 3,219
Aditiv anticorosiv pentru benzine şi amestecuri benzină-metanol. Brevet R.S.R. 6,494
Aditiv detergent dispersant. Brevet R.S.R. 12,1059
Aditiv pentru uleiuri de motor pe bază de tenside 12,1040
Aer, coloane de umidificare pentru ~ 6,506; 12,1128
Agent de întărire pentru răşini epoxidice. Brevet R.S.R. 2,200
Agent de ungere pentru pielărie 6,515
Agenţi tensioactivi, vezi: Tensioactive, produse ~
Agenţi, vezi şi: Acceleratori; Antioxidanţi; Antispumanţi; Antistatizanţi; Auxiliari; Egalizatori; Porogeni; Regulatori de polimerizare.
Agricolă, tehnică ~ vezi: Insecticide; Regulatori de creştere a plantelor; Rodenticide; Stimulatori de creştere
Alamă, coroziunea componentelor din ~ în instalaţii petrochimice 1,65
Alanină, acetilare cu anhidridă acetică 2,128
Alantoină, determinări spectrometrice UW-VIS 8,708
Alcani, alchene, alchine, determinarea urmelor de ~ în oxigen lichid 10,891
Alchilamidopoliamine, ca tenside cationice 12,1040
Alchilamine polietoxilate ca tenside neionice 12,1040
Alchilaminooxizi, ca tenside cationice 12,1040
Alchilarea benzenului, coroziunea în instalaţii de ~ 1,59
Alchilarea la oxigen a fenolilor 4,327
Alchilice, coloranţi pentru răşini ~ 7,573
Alcool alilic, prepararea Brevet R.S.R. 12,1140
Alcool n-propilic, esterificarea acidului p-hidroxibenzoic cu ~ 10,855
Algoritm de deciclizare a schemelor petrochimice complexe 5,416
Aliaje, determinarea spectrometrică a zincului în ~ 9,791
Aliaje de nichel, coroziunea în acizi 9,798
Aliaje titan—mangan, coroziune electrochimică 3,273
Aluminiul în componenţa compuşilor de incluziune 3,231
Aluminiu prin electroliza aluminei 7,616
Aluminiu, recuperare din şlam roşu de la prelucrarea bauxitei 4,340
Aluminotermie, aliaje titan—molibden obţinute prin ~ 8,712
Amenajări interioare în reactoare chimice, determinarea încărcării hidrodinamice 10,904
Amestecuri apoase binare de metanol, etanol şi toluen, studiul echilibrului lichid — vapori 3,213
Amestecuri lichide, modelarea viscozităţii 1,78
Amestecuri multicomponente, separare prin solidificare 2,155
Amestecuri, vezi şi: Sisteme
Amine (alifatice superioare şi naftenice), săruri cuaternare de amoniu pe bază de ~ ca inhibitori de coroziune 5,442
Amine ale aminoazolilor, sinteze ale unor compuşi ioduraţi 6,545
Amine aromatice, eliminare din ape reziduale 1,72; 6,531
Amine ca produse intermediare pentru obţinerea 2-hidroxipropilaminei. Brevet R.S.R. 4,345
Amine propilice, studii toxicologice 2,179
Amine, separare prin cromatografie pe strat subţire 2,164
Aminici, antioxidanţi ~ pentru cauciuc acrilonitrilic 12,1073
Aminici, colectori ~ pentru separarea cuprului prin flotaţie 11,947
Aminoacizi, acetilare cu anhidridă acetică 2,128
Aminoacizi, dozare spectrală UV 1,54
Aminoacizi, extracţie sub formă de complecşi cu liganzi macrociclici 12,1141
Aminoacizi perfuzabili AMINOMEL, determinări prin cromatografie pe strat subţire 8,706
Aminoacizi, separare cromatografică pe strat subţire 2,257; 6,542
Aminoacetone, intermediari pentru sinteze de ~ 3,222
Aminodifenileteri — intermediari pentru coloranţi azoici 5,477
Amoniac, instalaţii de ~ aspecte economice 7,589; 8,691
Amoniac, termodesorbţia sa programată pe zeoliţi 12,1093
Anabolizant — Mandiol, preparare. Brevet R.S.R. 12,1145
Analiza chimică în investigaţii asupra coroziunii superaliajelor 9,798
Analize şi determinări biochimice, vezi: Biochimice, determinări ~
Analize şi determinări fizico-chimice, vezi: Calorimetrie; Colorimetrie; Conductometrie; Cromatografie; Electrochimice, determinări ~ ; Electroforeză; Elipsometrie; Microscopie electronică; Polarografie; Potenţiometrie; Roentgenografie; Spectrometrie; Termodiferenţială, analiză ~ ; Termogravimetrică, analiză ~ ; Tinctorială, analiză ~ ; Titrimetrie.
Analize toxicologice, vezi: Toxicologice, determinări ~
Anhidridă hexahidroftalică, obţinere. Brevet R.S.R. 2,200
ANICOR-N 10 (inhibitori de coroziune) 1,59

Anilină, transpunere în sistem continuu a procesului de acilare 12,1084
Anionice, produse tensioactive ~, investigaţii prin titrare antagonistă 4,368
p-Anisidină, preparare. Brevet R.S.R. 3,212
Antibiotice, tulpină de Penicillium chrysogenum cu potenţial superior de biosinteză 9,766
Anticorosivă, compoziţie peliculogenă ~, Brevet R.S.R. 6,494
Anticorozivă, protecţie ~, vezi: Coroziune, Inhibitori de coroziune.
Antigripal, unguent ~. Brevet R.S.R. 11,981
Antihemoragice (dobesilat de calciu), analiză termogravimetrică 6,528
Antihistaminice, complexarea nichelului cu efedrină 6,524
Antiinflamatori — ALCLOFENAC (3-clor-4-metoxi-4-cianură de benzil), Brevet R.S.R. 8,705
Antioxidanţi pentru stabilizarea polietilenei de joasă densitate 12,1068
Antireumatice, optimizarea parametrilor de sinteză 10,852
Antiseptice — complecşi chelatici. Brevet R.S.R. 6,515
Antiseptice pentru stomatologie, sinteze 10,855
Antispumanţi pe bază de tenside 12,1040
Antistatizanţi pe bază de tenside 12,1040
Antitumorale pe bază de azotipirite 7,577
Antracenici, monomeri ~, polimerizarea lor termică 12,1021
Antrachinonici, coloranţi ~, preparare. Brevet R.S.R. 8,681
Apă, analiză titrimetrică 1,80
Apă oxigenată prin sinteză electrogenerativă 7,616
Ape acide de la fabricarea izoprenului, valorificarea lor. Brevet R.S.R. 8,681
Ape reziduale, eliminarea enzimatică a aminelor din ~ 6,531
Ape reziduale, eliminarea fenolilor din ~ 2,175
Ape reziduale, epurare cu hipoclorit de sodiu 1,72
Ape reziduale, investigaţii asupra stabilităţii ozonului folosit pentru epurare 10,872
Ape reziduale, recuperarea metalelor din ~ 6,495
Ape reziduale, separarea cuprului din ~ 11,947; 12,1103
Ape de zăcământ, recuperarea borului din ~ 3,284; 4,370
Ape zeolitice din şlamul roşu de la prelucrarea bauxitei 4,340
Argintul din complecşi metalici, modificări structurale ale acestora 4,334
Asamblări cu planşe, calcule 1,75; 2,185
Asociere, parametri de ~ în sisteme lichid—vapori 3,212
Atmosferică, poluare ~, modelarea matematică a procesului 6,516
Auxiliari pe bază de copolimeri acrilici 12, 1036
Auxiliari pe bază de tenside 12,1040
Azoderivaţi substituiţi, analiză termogravimetrică şi termodiferenţială, 4,330
Azodicarboxamida, (agent porogen), preparare. Brevete R.S.R. 3,212; 12,1067
Azoeteri, structură şi reactivitate 3,227
Azot, coloană de umidificare pentru ~ 6,506; 12,1128
Azotaţi, coroziunea în soluţii de ~ a oţelului 1,65
Azotiperite cu suport de esteri ai acidului *p*-nitro- şi *p*-aminobenzoil-D,L-asparagic 7,577

B

Baterii cu plumb — acid sulfuric, investigaţii asupra varietăţilor cristaline ale PbO_2 5,454
Bauxită, valorificarea şlamului roşu de la prelucrarea sa 4,340
Benzen, coroziunea în instalaţii de alchilare a acestuia 1,59
Benzen hexasubstituit, clatraţi de ~, compuşi de incluziune 10,859
Benzen, hidrogenare electrochimică 7,616
Benzen, separare din amestecuri multicomponente 2,155
Benzilidenmalonici, acizi ~, determinări calorimetrice în reacţiile de formare a acestora 9,751
Benzine, aditiv anticorosiv şi detergent pentru ~ Brevet R.S.R. 6,491
Benzine prin cracare catalitică 5,402
Benzonitrilici, derivaţi ~, structură şi reactivitate 6,487
Beriliu, complecşii de ~ ai uracilului, determinări electroforetice 5,406
Bilanţ material, reconcilierea datelor 7,599
Biochimice, determinări ~ asupra toxicităţii propilaminelor 2,179
Biologic active, produse ~, vezi: Enzime
Biologice, sisteme ~ nichel-efedrină 6,524
Biologice, proprietăţi ~, corelare cu structură chimică 2,117
Biosinteza sistemelor celulozice 7,586
Biotehnologie, eliminarea enzimatică a fenolilor din ape reziduale 2,175
Biotehnologie, realizări şi perspective 12,1016; 12,1021
Biotehnologie, scindarea enzimatică a aminoacizilor 2,128
Biotehnologie, vezi şi: Rubrici permanente
2,2'-Bipiridilul în complecşi cu cadmiu şi plumb 7,622
Bor, recuperare din ape de zăcământ 3,284; 4,370
Brom, în sisteme ternare cu cadmiu şi clor, echilibre de complexare 5,438
1-Bromhexan-5-onă, sinteză 3,222
Butadienacrilonitrilic, cauciuc ~, stabilizarea sa 12,1073
Butadiena în sisteme de copolomerizare. Brevet R.S.R. 4,345

C

Cadmiu, în combinaţii complexe, studii prin spectre de difuziune a razelor X 2,170
Cadmiu, în complecşi metalici, modificări structurale 4,334
Cadmiu, complecşi de ~ şi plumb cu 2,2'-bipiridil şi acid ditioglicolic 7,622
Cadmiu, ca material catodic 3,219
Cadmiu, oxid de ~, preparare. Brevet R.S.R. 12,1132
Cadmiu, recuperarea sa din resurse secundare 6,495
Cadmiu în sisteme ternare cu clor şi brom, echilibre de complexare 5,438
Calcar, descompunere cu acid clorhidric 3,237
Calculatorul în investigaţii asupra prelucrărilor electrochimice 4,346
Calculatorul în prelucrări statistice pe bază de entropie 4,322
Calculatorul în sisteme de proiectare 4,364
Calibrarea pieselor sinterizate 3,282
CALOVIT — preparat pentru viticultură 12,1108
Calorimetrice, determinări ~ în investigaţii asupra nitrililor 6,487
Calorimetrice, determinări ~ în prepararea acizilor benzilidenmalonici 9,751
Carbon, interpretarea proprietăţilor sale chimice unice 12,1044
Carbonaţi bazici de metale tranziţionale, ca indicatori de temperatură 11,941
Catalitică, activitate ~ a zeoliţilor de tip pentasil 12,1093
Catalitice, reactoare ~, optimizarea regimului tehnologic 11,959
Cataliza cu transfer interfazic în o-alchilarea fenolilor 4,327
Catalizator acid polifosforic în instalaţii de alchilare a benzenului 1,59
Catalizatori nucleofili utilizaţi în hidroliza *p*-nitrofenil-acetatului 12,1080
Catalizatori tip Raney în reacţia Cannizzaro a formaldehidei 12,1089
Catalizatori de wolfram în prepararea acidului tartric 8,666
Catalizatori de tip nou (zeolitici, bi- sau polimetalici, enzimatici) 12,1016; 12,1021
Catalizatori zeolitici, vezi: Zeolitici, Catalizatori ~
Cationiţi macroporoşi utilizaţi în descompunerea metil-*terţ*-butileterului 5,397
Catozi metalici, efectul lor catalitic în procese de electroreducere, 3,219
Cauciuc, agenţi porogeni pentru ~. Brevet R.S.R. 3,212
Cauciuc butadienacrilonitrilic, stabilizarea sa 12,1073
Căldura de combustie şi de formare a azoeterilor 3,227
Cărbuni, epurarea apelor reziduale de la chimizarea lor 2,175
Cărbuni, lichefiere cu clatraţi lichizi 3,231
Cărbuni, modelarea gazificării autotermice 1,38
Celulozice, sisteme ~, producere şi biosinteză 7,586
Celulozici, schimbători de ioni ~, sorbţia galiului pe 11,944
Celulozici, schimbători de ioni ~, tioacizii ca intermediari pentru sinteza lor 10,881
Centrifuge, determinarea indicelui de productivitate 11,965
Cerneală serigrafică. Brevete R.S.R. 12,1067; 1102
Cerneală pentru suport absorbant şi neabsorbant 4,371
Cerneluri tipografice, coloranţi pentru ~ 2,573
Cernerea materialelor prin ciur cu mişcare de ruliu 3,278
Chimia predictivă prin metoda efectorilor 2,117
Cianacetat de alil, sinteză 3,124
Ciclamat de sodiu, preparare. Brevet R.S.R. 6,515
Cicloadiţia Diels-Alder, autopolimerizarea monomerilor antracenici prin ~ 12,1021
Cinetica o-alchilării fenolilor 4,327
Cinetica autodescompunerii ozonului în soluţii 10,872
Cinetica descompunerii catalitice a metil-*terţ*-butileterului 5,397
Cinetica dizolvării clorurii de potasiu în sulfat de amoniu 9,775; 11,954
Cinetica esterificării acidului *p*-hidroxibenzoic cu ester n-propilic 10,855

Cinetica hidrolizei *p*-nitrofenilacetatului 12,1080
Cinetica polimerizării stirenului în prezența regulatorului de polimerizare 5,426
Cinetica reducerii oxidului de cupru 8,670
Citrat monopotasic reactiv, preparare. Brevete R.S.R. 7,602; 9,756
Ciur cu mișcare de ruliu, statistică dinamică 3,278
Clatrați lichizi—compuși de incluziune 3,231; 10,859
Clor, fisurarea în soluții cu ioni ~ a oțelului 1,65
3-Clor-4 metoxi-4-cianura de benzil, preparare. Brevet R.S.R. 8,705
3-Clor-4 metoxi-clorură de benzil, preparare. Brevet R.S.R. 11,981
Clor în sistem ternar cu cadmiu și brom, echilibrare de complexare 5,438
Clorat, ioni ~, determinare titrimetrică 1,50
Clorat, ioni ~, determinare spectrometrică UV-VIS 8,718
Clorat, ioni ~, oxidare electrochimică la perclorat 6,499
6-Clordelazina, drept component al unor pigmenți organici 11,937
1-Clorhexan-5-onă, sinteză 3,222
Clorhidrat de hidroxilamină, procedeu de preparare. Brevet R.S.R. 3,230
Clorură de metilen în amestec cu tetraclorură de carbon, rectificarea amestecului 4,454
Clorură de potasiu, investigații asupra dizolvării în sulfat de amoniu 8,677; 9,775; 11,947
Clorură de sodiu, procese de electroliză 7,616
Clorură de sodiu, recuperare după tratarea apelor reziduale 1,72
Clorurați, derivați ~ ai acetilenei 8,687
Clorurați, derivați ~ ai fenolului 6,483
Coagulanți, electroliții ca ~ în determinarea siliciului din site moleculare 2,167
Coalescența picăturii la o interfață lichidă plană 2,138
Cobalt, carbonați bazici de ~ ca indicatori de temperatură 11,941
Cobalt, radiații γ ^{60}Co pentru sterilizarea produselor 9,760
Cocsare, camere de ~, elemente de utilaj 7,612
Cocsochimic, procese ~, rectificarea amestecurilor multicomponente 2,155
Codificarea vectorială a stărilor de valență 12,1044
Coeficient Jones-Dole, în studiul viscozității soluțiilor apoase, 12,1040
Coeficient virial secund în sistem lichid—vapori 3,213
Coeficienți de partiție între o fază lipidică și apă 12,1032
Colectori pentru separarea prin flotație a cuprului din soluții 11,947; 12,1103
COLHOM, procese monoelectronice 4,309
Coloană de distilare în instalații de alchilare a benzenului 1,59
Coloană de fluidizare 12, 1122
Coloană de fracționare, condensatori pentru ~ 9,781
Coloană de rectificare în sisteme de separare 2,155
Coloană de rectificare pentru purificarea tetracloretanului 8,687
Coloană de rectificare cu umplutură mobilă 4,354
Coloană de umidificare pentru aer sau azot 12,1128
Coloană de umidificare a gazelor, dimensionare tehnologică 6,506
Colorant metilic antihalou. Brevet R.S.R. 12,1079
Colorant monoazoic, preparare. Brevet R.S.R. 7,645; 9,757
Coloranți antrachinonici, obținere. Brevet R.S.R. 8,681
Coloranți azoici acizi, sinteze pe bază de aminodifenileteri 6,477
Coloranți azoici pe bază de naftol benzimidazolic 7,573
Coloranți pentru cerneluri speciale 4,378
Coloranți, epurarea apelor reziduale în industria de ~ 2,175
Coloranți, intermediari pentru ~: 2-hidroxi-1-naftolaldehidă. Brevet R.S.R. 8,690
Coloranți, prepararea indantrenului. Brevet R.S.R. 6,515
Complecși de aminoacizi cu ninhidrina, absorbție în UV și VIS 1,54
Complecși ai cadmiului și plumbului cu 2,2'-bipiridil și acid ditioglicolic 7,622
Complecși micști în sistemul cadmiu-clor-brom, determinări polarografice 5,438
Complecși moleculari ai hidrochinonei cu uree și dietilenglicol 8,658
Complecși organici ternari cu zinc, determinări spectrofotometrice 3,262
Complecși de tip M_xHgI_4, modificări structurale 4,334
Complex chelatic cu acțiune antiseptică. Brevet R.S.R. 6,515
Complexarea aminoacizilor cu liganzi macrociclici 12,1141
Complexarea cu liganzi micști, determinări electroforetice 5,406
Complexarea nichelului cu efedrină 6,524
Complexarea potasiului (contraion alcalin) în polimerizarea anionică a propilenoxidului 12,1060
Complexe, combinații ~, determinări prin difracția razelor X 2,170
Complexe, săruri ~ de heteropolianioni, impregnanți pentru silicagel R în tehnica cromatografică 6,542
Compuși de incluziune — clatrați lichizi 3,231; 10,859
Concentrarea acidului fosforic prin distilare azeotropă 10,866
Concentrarea leșiei de sodă caustică 2,151
Condensatoare pentru instalații de fracționare a țițeiului 9,781
Condensatoare pentru sisteme de separare 2,155
Conductometrică, titrare ~ a acidului 2-acril-amido-2-metilpropan-1-sulfonic 3,252
Conductometrice, investigații ~ asupra complecșilor metalici 4,334
Conductori electrici de înaltă tensiune izolați cu polietilenă 9,745
Conversia metanolului în hidrocarburi, efectul catalitic al zeoliților 12,1093
Consumuri energetice în industria de amoniac 7,589
Copolimeri acrilici ca bază pentru producția de auxiliari 12,1036
Copolimeri pe bază de clorură de viniliden, evaluarea neomogenității chimice 12,1049
Coroziune, combaterea sa, vezi: Anticorosivă, protecție ~; Inhibitori de coroziune
Coroziunea aliajelor titan-molibden 8,712
Coroziunea componentelor în instalații petrochimice 1,59, 65
Coroziunea electrochimică a titanului și aliajelor sale 3,273
Coroziunea emailului de protecție pe piese din oțel 7,609
Coroziunea oțelului, inhibitori pe bază de săruri cuaternare de amoniu 5,442
Coroziunea sistemului fier—cupru în soluții de bromură de litiu 6,540
Coroziunea superaliajelor pe bază de nichel 9,798
Cosmetic, extract ~ din Chrysanthemium balsamita. Brevet R.S.R. 3,212
Cosmetic preparat, rețetă de cremă. Brevet R.S.R. 12,1025
Cosmetice, preparate ~ pe bază de alantoină, determinare spectrometrică în UV și VIS 8,708
Coș de faclă industrială, calcul termotehnologic 9,806
Cracare catalitică, calculul randamentului 5,402
Cristalografia unor complecși, investigații prin difracția razelor X 2,770
Cromat de litiu ca inhibitor de coroziune 6,540
Cromatografie ionică, aspecte teoretice și practice 12,1146
Cromatografia pe strat subțire a piritinolului 9,760
Cromatografică, analiză ~ (de gaze și în strat subțire) a vitaminei K_3 7,623
Cromatografică determinare ~ a curbelor de termodesorbție a amoniacului pe zeoliți 12,1093
Cromatografică, separare ~ a compușilor organici pe silicagel R 6,542
Cromatografică, separare ~ a galiului pe celuloză fosfat 11,944
Cromatografice, determinări ~ în studiul activității catalitice a zeoliților 12,1093
Cromatografie de gaze, controlul analitic al brom-clor-hexanonelor 3,222
Cromatografie de gaze, determinarea indicilor de retenție 10,897
Cromatografie de gaze, determinarea urmelor de hidrocarburi în oxigen lichid, 10,891
Cromatografie de gaze în studiul echilibrului lichid—vapori 8,687
Cromatografie de gaze, studiul evaporării solvenților din materiale prenadezice și acetalice 6,535
Cromatografie pe hîrtie, analiza coloranților azoici acizi 5,477
Cromatografie pe strat subțire, analiza aminoacizilor perfuzabili 8,706
Cromatografie pe strat subțire pe baza informației analitice 2,257
Cromatografie pe strat subțire, determinări pe bază de ~ în sinteza aminodifenileterilor 5,447
Cromatografie pe strat subțire, reactivi de fluorescență 2,164
Cromatografie pe strat subțire, determinarea pigmenților dioxazinici 9,754
Cromatografie pe strat subțire, investigații asupra pigmenților organici 10,850, 11,937
Cromatografie pe strat subțire, investigații asupra unor pigmenți naftolici 7,575
Cromatografie pe strat subțire, separarea unor compuși organici pe silicagel R 6,542
Cupru, acoperiri polimerice de protecție pe ~ 10,900
Cupru, carbonați bazici de ~ ca indicatori de temperatură 11,941

Cupru, catalizatori de ~ tip Raney în reacţia Cannizzaro a formaldehidei 12,1089
Cupru, catozi din ~ 3,219
Cupru în complecşi metalici 4,334
Cupru, complecşi de ~ ai uracilului 5,406
Cupru, determinare spectrofotometrică 1,79
Cupru — fier, sistem ~, coroziune în soluţii de bromură de litiu 6,540
Cupru, oxid de ~, reducere cu hidrogen 8,670
Cupru, recuperare din resurse secundare 6,495
Cupru, separare prin flotaţie din soluţii diluate 11,947; 12,1103
Cuptoare tubulare în instalaţii de piroliză 11,976

D

Debitmetre cu secţiuni de măsurare variabile 8,698
Decapant pentru îndepărtarea peliculelor de lacuri şi vopsele. Brevet R.S.R. 3,212
Degivrantă, compoziţie ~ pentru aparate de zbor. Brevet R.S.R. 6,505
Dermatologic, preparat ~ pe bază de cloramfenicol. Brevet R.S.R. 12,1025
Dermatologice, preparate ~ pe bază de alantoină, determinare spectrometrică în UV şi VIS 8,708
Detergenţi, industria de ~, epurarea apelor reziduale 3,175
Determinări, vezi indicaţiile de la: Analize
Dezemulsionanţi pentru petrol pe bază de tenside 12,1040
Dezinfectanţi pe bază de tenside 12,1040
Dezglucohelebrină, preparare. Brevet R.S.R. 8,676
2,6-Diclordifenilamină, preparare. Brevet R.S.R. 12,1025
Diclorhidrat de o-fenilendiamină. Brevet R.S.R. 12,1025
Dicloretan, preparare prin sinteză electrogenerativă 7,616
Dicloretan, procedeu de preparare. Brevet R.S.R. 12, 1121
Dimensionarea tehnologică a utilajelor de filtrare 7,593
Dimensionarea tehnologică a coloanelor de umidificare 6,506
Dicromat de potasiu, ca agent de oxidare a izobutilaldehidei 6,543
Dietilenglicol în complecşi moleculari cu hidrochinonă 8,658
Difractometrică, determinare ~ a tiocianaţilor de zinc 5,411
Difracţia razelor X în studiul unor combinaţii complexe 2,170
5,6-Dihidropiran substituit, ca intermediar pentru brom- şi clor-hexanone 3,222
2,4-Dihidroxibenzofenonă, alchilare la oxigen 4,327
Dinitro-o-crezol, în complecşi moleculari din compoziţii rodenticide. Brevet R.S.R. 8,705
2.2'-Dipiridilul în complex ternar cu zinc 3,263
Dioxanică, fracţiune ~, intermediar pentru prepararea solvenţilor pentru lacuri. Brevet R.S.R. 8,681
Dioxazinici, pigmenţi ~, sinteze şi determinări 9,754
Dioxid de carbon, reducere fotocatalitică 3,283
Dioxid de mangan în elemente galvanice uscate 2,143
Dioxid de plumb, investigaţii asupra varietăţilor cristaline 5,434
Distilarea azeotropă a acidului fosforic 10,866
Ditiocarbonici, antioxidanţi ~ pentru cauciuc butadien-acrilonitrilic 12,1073
Dobesilat de calciu, analiză termogravimetrică 6,528
Dolomită, descompunere termică 1,32

E

Echilibre în sisteme binare şi multicomponente, vezi: Sisteme
Echilibru lichid-vapori în sisteme binare de metilclorsilan 10,869
Efector — substructură la un nivel ierarhic determinat 2,117
Efedrină, complexarea nichelului cu ~ 6,524
Eficienţa economică a funcţionării filtrelor rotative 8,682
Eficienţa economică a modernizării instalaţiilor energointensive 8,691
Eficienţă tehnico-economică, vezi: Optimizare
Egalizator pentru coloranţi pe bază de tenside 12,1040
Elastomeri, perspective şi realizări 12,1016
Electrochimic, sistem ~, baterii plumb-acid sulfuric 5,434
Electrochimică, coroziune ~ a titanului şi aliajelor sale 3,273
Electrochimică, oxidare a cloratului la perclorat 6,499
Electrochimică, prelucrare dimensională ~ a metalelor 3,249
Electrochimică, prelucrare ~ a oţelului inoxidabil 4,346
Electrochimice, determinări ~ în investigaţii asupra oţelului inoxidabil 11,972
Electrochimice, determinări ~ în investigaţii asupra superaliajelor 9,798
Electrochimie analitică, determinări cu senzori de oxigen 10,888
Electrochimie analitică, polarografia tioacizilor 10,881
Electrochimie analitică, vezi şi; Potenţiometrice, determinări ~
Electrochimice, tehnologii ~, perspective de dezvoltare 7,661
Electrod de sticlă de pH, realizarea şi funcţionarea sa 12,1133
Electrodializa în recuperarea metalelor neferoase din ape reziduale 6,495
Electrodepunerea compoziţiilor peliculogene anticorozive. Brevet R.S.R. 6,494
Electroforeza în studiul complecşilor micşti 5,406
Electroliţi, soluţii apoase de ~, studii asupra viscozităţii 12,1054
Electroliţi tari ca coagulanţi în determinarea siliciului 2,167
Electrosinteza organică, perspective şi realizări 12,1016
Electrosinteza propionitrilului 3,219
Elipsometrice, investigaţii ~ asupra acoperirilor de polimeri pe metale 10,900
Elemente galvanice uscate, optimizare 2,143
Email pentru protecţia anticorozivă a oţelului 7,609
Emolienţi pe bază de tenside 12,1040
Emulgatori pe bază de tenside 12,1040
Energetice, consumuri ~ în industria de amoniac 7,589
Energie solară, valorificare prin reacţii fotochimice. Brevet R.S.R. 8,676
Energie termică stocată în sisteme topite. 1,28
Energointensive, instalaţii ~, căi de îmbunătăţire 8,691
Entropia în prelucrarea rezultatelor experimentale 4,322
Enzimatică, eliminare ~ a aminelor aromatice din ape reziduale 6,531
Enzimatică, eliminare ~ a fenolilor din ape reziduale 2,175
Enzimatică, scindare ~ a aminoacizilor 2,128
Enzimatice, sinteze ~, sisteme celulozice 7,586
Epurarea apelor reziduale vezi: Ape reziduale
Ester 2-dietilaminoetilic al acidului p-aminobenzoic. Brevet R.S.R. 2,188
Ester n-propilic al acidului p-hidroxibenzoic, investigaţii asupra sintezei 10,855
Esteri ai acidului p-nitro- şi p-aminobenzoil-D,L-asparagic 7,577
Esteri achilfosforici ca tenside anionice 12,1040
Esteri alchilsulfosuccinici ca tenside anionice 12,1040
Esteri cianacrilici, sinteze 2,124
Esteri maleici ca tenside neionice 12,1040
Esteri sulfosuccinici, în investigaţii titrimetrice 4,368
Etan, studiul echilibrului lichid-vapori 3,213
Etilantrachinonă, procedeu de purificare. Brevet R.S.R. 12,1132
Etilbenzen, separare din amestecuri multicomponente 2,150
Etilenă, instalaţie tehnologică 9,806
Etilen-oxid, preparare prin sinteză electrogenerativă 7,616
Eter-esteri ai glicerinei, sinteze şi structură 8,653
Evaporare, instalaţii de ~ pentru leşie de sodă caustică 2,151
Expresie matematică nenumerică pentru structuri şi reacţii chimice 2,117; 4,309
Extract din Chrisantemium balsamum, în preparate cosmetice 3,212
Extracţia aminoacizilor cu liganzi macrociclici 12,1141
Extracţia toriului şi a pământurilor rare cu acizi dialchilditiofosforici 12,1099
Extracţia zirconiului din soluţii 3,247
Extrudere pentru polietilenă reticulată 9,745

F

Facle industriale, proiectare termotehnologică 9,806
Farmaceutice, preparate ~ sterilizare cu γ ^{60}Co 9,70
Farmaceutice, preparate ~ vezi: Anabolizante; Antibiotice; Antigripale; Antihemoragice; Antihistaminice; Antiinflamatoare; Antireumatice; Antiseptice; Antitumorale; Dermatologice, preparate ~; Metabolizante; Perfuzabile, preparate ~; Spasmolitice; Vasodilatatoare
1,10-Fenantrolina în complex ternar cu zinc 3,262
Fenilglicina, acetilare cu anhidridă acetică, 2,128
Fenol, clorurare cu hipoclorit de sodiu 6,483
Fenoli, alchilare la oxigen 4,327
Fenoli, eliminare enzimatică din ape reziduale 2,175
Fenolici, antidegradanţi ~ pentru cauciuc butadien-acrilonitrilic 12,1073
Fier, recuperare din şlamul roşu de la prelucrarea bauxitei 4,340
Fierbător în instalaţii petrochimice 2,155
Fier-cupru, sistem ~, coroziunea în soluţii de bromură de litiu 6,540

Fibre poliesterice, vopsire cu pigmenţi dioxazinici 9,754
Filtrare, optimizarea operaţiilor de ~ 5,419; 7,593; 8,682
Filtrare, optimizarea parametrilor procesului 7,593; 8,682; 12,1113
Filtre (presă, nuce, rotative), performanţe 4,419
Flotaţie, separarea cuprului din soluţii diluate prin ~ 11,947; 12,1103
Fluidizat, strat ~, transferul termic în acesta 12,1122
Fluorescenţă, reactiv de ~ în cromatografia pe strat subţire 2,164
Forare-ejecţie, utilaj de ~ 7,612
Fosfatice, roci ~, dezagregare nitrică 7,607
Fosfitici antioxidanţi pentru cauciuc butadien-acrilonitrilic 12, 1073
Fosfoghips de la fabricarea acidului fosforic, valorificarea sa 8,677
Fosforice, insecticide ~ Brevet R.S.R. 11,993
Formaldehida în reacţie Cannizzaro cu catalizator tip Raney 12,1089
Fotocatalitică, reducere ~ a dioxidului de carbon 3,883
Fotochimic, reactor ~, construcţie. Brevet R.S.R. 8,676
Fotosensibilizatori porfirinici utilizaţi în fotooxidare 2,132
Fracţionare, coloane de ~ prevăzute cu condensatori pentru amestec de vapori 9,781
Fracţionarea sub vid a amestecurilor de glicoli. Brevet R.S.R. 6,482
Fragmentarea ierarhică a modelelor în substructuri 2,117
Frigorifice, instalaţii ~, depuneri de gheaţă 5,446
Frigorifice, maşini ~ coroziunea sistemului fier-cupru 6,541

G

Galben de metanil cu reactiv în spectrofotometrie 9,791
Galiu, recuperare din materiale metalice. Brevet R.S.R. 11,993
Galiu, sorbţia sa pe celuloză fosfat 11,944
Galvanice, elemente ~ optimizare 2,143
Gaze, coloane pentru umidificarea lor 6,506
Gazeificare autotermică a cărbunelui modelarea procesului 1,38
Gheaţă, depuneri de ~ pe instalaţii 5,446
Glicerină, eter-esteri de ~, sinteză şi structură 8,653
Glicină, acetilare cu anhidridă acetică 2,128
Glicoli în amestec, fracţionarea amestecului. Brevet R.S.R. 6,482
Grafica interactivă în proiectare 4,364
Grafuri, modelarea structurilor chimice prin ~ 12,1026
Gravimetrice, determinări ~ a siliciului în site moleculare 2,167

H

Hafniu, separarea de zirconiu 3,247
HALIDOR, determinarea spectrofotometrică a principiului său activ 9,791
Heterociclici, compuşi ~ în ape reziduale 2,172
Hexaacetilmanitol, preparare. Brevete R.S.R. 7,611; 9,756
„Hexo-hosts" benzen substituit, clatraţi de ~ 10,859
Hidrazodicarboxamidă, sinteză. Brevete R.S.R. 2,123; 3,212
Hidrocarburi C_1-C_4, determinare gazcromatografică a urmelor de ~ în oxigen 10,891
Hidrocarburi C_4 prin descompunerea catalitică a metil-*terţ*-butileterului 5,397
Hidrocarburi gazoase obţinute prin cracare catalitică, 5,402
Hidrocarburi din resurse secundare prin reducere fotocatalitică 3,283
Hidrocarburi prin conversia metanolului 12,1093
Hidrochinona în complecşi moleculari cu uree şi dietilenglicol 8,658
Hidrometalurgie, extracţia zirconiului din soluţii 3,247
Hidrometalurgie, recuperarea metalelor neferoase din resurse secundare 6,495
Hidrodinamice, investigaţii ~ asupra aparatelor de peliculizare — barbotare 8,719
Hidrogenfumarat de bencyclan, determinare spectrofotometrică 9,791
Hidrogen sulfurat, acţiunea sa corozivă asupra oţelului 1, 65
2-Hidroxi-4-alcoxibenzofenone, sinteze 4,327
Hidroxilamină, sinteză electrogenerativă 7,616
2-Hidroxi-1-naftaldehidă, preparare. Brevet R.S.R. 8,698
2-Hidroxilpropilamină, preparare. Brevet R.S.R. 4,345
Hidroxizi alcalini, determinarea ionilor cloraţi în aceştia 1, 50
Hipoclorit de sodiu ca agent de epurare a apelor reziduale 1, 72

I

Igiena muncii, vezi: Toxicologie
Imine heterociclice cu grupe trimetilamoniu în nucleul benzilidinic 6, 545
Iminoacizi, dozare spectrală în UV 1, 54
Inconel, coroziunea componenţilor din ~ în instalaţii petrochimice 1, 65
Indantren, preparare. Brevet R.S.R. 6, 515
Indicatori de temperatură, carbonaţi bazici de metale tradiţionale ca ~ 11, 941
Indici de retenţie, determinare gazcromatografică 10, 897
Indici topologici, modelarea grafurilor prin ~ 12, 1026
Indici topologici Randic, în calculul coeficienţilor de partiţie 12, 1032
Inflamabili, solvenţi ~, evaporare din materiale prenadezice şi acetalice 6, 535
Informaţie analitică în separări cromatografice 3, 257
Iniţiatori de reticulare pentru polietilenă 9, 745
Inhibitori de coroziune în instalaţii de alchilare a benzenului 1, 59
Inhibitori de coroziune: săruri cuaternare de amoniu, amine alifatice superioare şi neftene 5, 442
Inhibitori de coroziune pe bază de tenside 12, 1040
Inhibitori de coroziune, vezi şi: Coroziune
Instalaţii de alchilare a benzenului cu propilenă 1, 59
Insecticide fosforice. Brevet R.S.R. 11, 993
Instalaţii, calculul asamblării cu planşe 1, 75
Instalaţii energointensive, căi de îmbunătăţire 8, 91
Instalaţii petrochimice complexe, performanţe 4, 416
Instalaţii petrochimice, coroziunea elementelor metalice 1,59, 65
Instalaţii, proiectare asistată de calculator 4,364
Instalaţii vezi şi: Centrifuge; Ciururi; Condensatoare; Concentratoare; Cuptoare; Debitmetre; Electrolizoare; Extrudere; Fierbătoare; Frigorifice, instalaţii ~; Membrane; Peliculizare-barbotare, instalaţii de ~; Pompe; Reactoare; Refierbătoare; Rotametre; Schimbătoare de căldură; Separatoare; Supape; Şicane, precum şi: Proiectare
Iodul în combinaţii complexe, studii prin difracţia razelor X 2, 176
Ioduri de trimetilamoniubenziliden-2-aminobenzazoli, sinteze 6, 545
Ioni clor, coroziunea în soluţii cu ~ a oţelului 1, 65
Ioni clorat, determinare în hidroxizi alcalini 1, 50
Ionoforeza în studiul complecşilor micşti 5, 406
Izobutena prin descompunerea catalitică a metil-*terţ*-butileterului 5,397
Izobutilaldehida, oxidare cu dicromat de potasiu 6, 543
Izolatori pentru conductori electrici 9,745
Izometria optică a aminoacizilor 2,128
Izopren, valorificarea apelor acide de la fabricarea sa. Brevet R.S.R. 8,681
9-Izotiocianaţi de acridină ca reactivi în analiza cromatografică 2, 164

Î

Îngrăşăminte complexe Norsk-Hydro 7, 607
Îngrăşăminte, industria de ~, consumuri energetice 7, 589
Înmuianţi pe bază de tensive 12, 1040
Întăritori pentru răşini epoxidice. Brevet R.S.R. 2, 200

K

Kerogen, separarea sa din roci sedimentare 7, 664

L

Lac acrilic, decapant pentru îndepărtarea sa. Brevet R.S.R. 3, 212
Lac corector pentru matriţe. Brevet R.S.R. 7, 588
Lac poliesteric, colorarea sa cu pigmenţi azoici 11, 937
Lacuri nitrocelulozice, coloranţi pentru ~ 7, 573
Lacuri, vezi şi: Peliculogene, materiale ~; Pigmenţi
Lacuri, solvenţi pentru ~. Brevet R.S.R. 8, 681
Lantan, extracţia cu acizi dialchilditiofosforic 12, 1099
Liant acrilobutadienic pentru finisări în pielărie. Brevet R.S.R. 4, 345
Lichefierea cărbunilor cu ajutorul clatraţilor lichizi 3, 231
Lichid-vapori, echilibrare ~, vezi: Sisteme
Lichide, amestecuri ~, modelarea viscozităţii 1, 78
Liganzi micşti, investigaţii electroforetice 5, 406
Limbaje formalizate, vezi: Programe
Litiu, bromură de ~, acţiunea sa corozivă asupra sistemului fier-cupru 6,540
Litiu, cromat de ~ ca inhibitor de coroziune 6, 540
Lubrifianţi sintetici pe bază de eteresteri ai glicerinei 8, 653
Lubrifianţi sintetici pe bază de tenside 12, 1040

M

Mangan în aliaje cu titan, coroziune electrochimică 3, 273
Mangan, dioxid de ~ în elemente galvanice 2, 143
Materiale plastice, agenţi porogeni pentru acestea. Brevet R.S.R. 3, 212
Matrici generatoare ale proceselor chimice 4, 309
Mecanismul cinetic al descompunerii dolomitei 1, 32
Membrane schimbătoare de ioni în electroliza clorurii de sodiu 7, 616
Membrane, senzori amperometrici de oxigen cu ~ 11, 970
Membrane, tehnologii pe baza acestora 12, 1012; 12, 1016
Membrane, tioacizii ca intermediari pentru sinteza lor 10, 881
Membrane utilizate în procesele de separare 9, 769
2-Mercaptobenzazoli, prepararea derivaţilor lor. Brevet R.S.R. 3, 272
Mercurul în combinaţii complexe, investigaţii prin difracţia razelor X 2, 170
Mercurul în complecşi metalici 4, 334
Mercurul în complecşi ai uracilului 5, 406
Metabolizant al calciului. Brevet R.S.R. 12, 1079
Metale cu acoperiri de protecţie din polimeri 10, 900
Metale neferoase, recuperare din resurse secundare 6, 495
Metale rare, extracţie din soluţii 3, 247
Metale tranziţionale, carbonaţi bazici de ~ca indicatori de temperatură 11, 941
Metalici complecşi ~, modificări structurale 4, 334
Metalurgia pulberilor, procedeu de obţinere a pieselor sinterizate. Brevet R.S.R. 3, 282
Metanol în amestec cu benzina, aditiv anticoroziv şi detergent pentru ~ Brevet R.S.R. 6, 494
Metanol în amestec cu morfolina, corectarea proprietăţilor sistemului 6, 490
Metanol, conversia sa la hidrocarburi pe zeoliţi 12, 1093
Metanol prin descompunerea catalitică a metil-*terţ*-butileterului 5, 397
Metanol, studiul echilibrului lichid-vapori 3, 213
Metasilicat de sodiu cristalizat, obţinere. Brevet R.S.R. 2, 878
2-Metil-2-butenă în reacţii de fotooxidare 2, 132
1-Metilciclopentilhipohalogeniţi ca intermediari pentru brom- şi clorhexanone 3, 222
Metilclorxilani, echilibru lichid-vapori în sisteme binare cu ~ 10, 869
Metiletilcetona prin sinteză electrogenerativă 7, 616
Metilglioxal-bis-(4-fenil-3-tiosemicarbazonă), ca reactiv în spectrofotometrie 1, 79
Metionina, acetilare cu anhidridă acetică 2, 128
Metil-*terţ*-butileter, descompunere catalitică 5, 397
Microscopie electronică în investigaţii asupra coroziunii super-aliajelor 9, 798
Model de desfăşurare a reacţiilor necatalitice solid-fluid 4, 359
Model matematic pentru determinarea randamentelor în cracare catalitică 5, 402
Model matematic al reactorului de polimerizare a stirenului 5, 426
Modelarea cinetică şi matematică a dizolvării clorurii de potasiu în sulfat de amoniu 9, 775; 11, 954
Modelarea coalescenţei picăturii la o interfaţă lichidă plană 2, 138
Modelarea continuizării proceselor cu reacţii chimice de echilibru 12, 1084
Modelarea macrocinetică a descompunerii termice a dolomitei 1, 32
Modelarea matematică a descompunerii calcarului 3, 237
Modelarea matematică a gazeificării cărbunelui 1, 38
Modelarea matematică a poluării atmosferei 6, 516
Modelarea matematică a proceselor chimice 1, 45
Modelarea matematică a procesului de dizolvare a solidelor 10, 876
Modelarea matematică a recuperării investiţiilor pentru instalaţiile energointensive 8, 691
Modelarea moleculară ca mijloc de corelare a proprietăţilor biologice cu structură chimică 2, 117
Modelarea operaţiilor de filtrare 5, 419; 7, 593; 8, 682
Modelarea structurilor chimice prin grafuri 12, 1026
Modelarea viscozităţii lichidelor 1, 78
Molibden în aliaje cu titan, comportarea la coroziune 8, 712
Monoetanolamină, coroziunea în ~ a oţelului 1, 65
Monoxid de carbon, conversia pe catalizator de înaltă temperatură 12, 1093

N

α-Naftol, alchilare la oxigen 4, 327
α-Naftol, procedeu de purificare. Brevet R.S.R. 12, 1059
Naftol benzimidazolic, sinteză şi derivaţi 7, 573
Naftoli AS-RS, pigmenţi organici derivaţi de la acestea 10, 850; 11, 937
Nămol de la prelucrarea bauxitei, vezi: Şlam roşu
N-cloracetil-N-acetil-fenil-2,6-dicloranilină, intermediar pentru sinteza medicamentului Diclofenac sodic. Brevet R.S.R. 2, 123
N-cloracetil-N-fenil-2,6-dicloranilină, sinteză. Brevet R.S.R. 2, 123
N,N-dimetilamino-*p*-fenilendiamino clorhidrat, ca reactiv pentru dozarea ionului feric 9, 757
Neopentilglicol, preparare. Brevet R.S.R. 8, 690
N-fenilbenzilamină, preparare. Brevet R.S.R. 12, 1029
Nichel, carbonat bazic de ~, ca indicator de temperatură 11, 941
Nichel, catalizatori pe bază de ~ 3, 219; 12, 1087
Nichel, complexare cu efedrină 6, 524
Nichel, superaliaje pe bază de ~ coroziunea în acizi 9,798
Ninhidrina ca reactiv în analiza spectrală a aminoacizilor 1,54
Nitrili, structură şi reactivitate 6, 487
N-nitrilotriacetat, ca ligand în sisteme de complecşi 5, 406
Nitrocelulozice, coloranţi pentru lacuri ~ 7, 573
p-Nitrofenilacetat, hidroliza sa cu catalizatori nucleofili 12, 1080
Numărul atomic ca bază de evaluare a reactivităţii elementelor 12, 1044

O

Oleochimia, perspective şi realizări 12, 1016
Organigrama pentru investigaţii asupra prelucrării electrochimice a oţelului 4, 346
Optimizarea conversiei în procese de cracare catalitică 5, 402
Optimizarea determinărilor experimentale 6, 499
Optimizarea dimensionării schimbătoarelor de căldură 3, 267
Optimizarea elementelor galvanice uscate 2, 143
Optimizarea exploatării evaporatoarelor pentru leşie de sodă caustică 2, 151
Optimizarea extracţiei zirconiului din soluţii 3, 247
Optimizarea investigaţiilor pentru modernizarea instalaţiilor energointensive 8, 691
Optimizarea operaţiilor de filtrare 5, 419 7, 593; 8, 682
Optimizarea parametrilor de sinteză a unor medicamente antireumatice 10, 852
Optimizarea procesului de filtrare 7,593; 8, 682; 12, 1113
Optimizarea regimului reactorului catalitic cu un strat 11, 959
Optimizarea sintezei răşinilor chelatizante 10, 881
Optimizarea sistemelor de separare prin rectificare 2, 155
Organoleptice, determinări ~ asupra piritinolului 9, 760
Osmoza inversă aplicată pentru recuperarea metalelor neferoase din ape reziduale 6, 495
Oţel carbon, coroziunea componentelor ~ în instalaţii petrochimice 1,59; 1,65
Oţel emailat, comportarea la coroziune în acid clorhidric 7, 609
Oţel inoxidabil W.1. 4306, comportare electrochimică 11, 972
Oţel OLC-45, acoperiri de protecţie din polimeri pe ~ 10, 900
Oţel, prelucrare electrochimică dimensională 3, 241
Oţel, protecţia contra coroziunii cu ajutorul inhibitorilor 5, 442
Oţeluri aliate, coroziunea componentelor din ~ în instalaţii petrochimice 1, 65
Oţeluri inoxidabile, prelucrare electrochimică 4, 346
Oxid de cadmiu, obţinere. Brevet R.S.R. 12, 1132
Oxid de cupru, reducere cu hidrogen 8, 670
Oxid de etilenă, preparare prin sinteză electrogenerativă 7, 616
Oxigen lichid, determinarea urmelor de hidrocarburi în ~ 10, 891
Oxigen singlet generat fotochimic 2, 132
Ozon, stabilitatea soluţiilor sale apoase 10,872

P

Paladiu, determinare spectrofotometrică 1,79
Pasivarea oţelului inoxidabil în acid azotic 11,972
Pământuri rare, extracţie cu acizi dialchilditiofosforici 12,1099
Peliculizare – barbotare, aparate de ~ 8,719
Peliculogenă, compoziţie ~ anticorozivă 6,494
Peliculogene, materiale ~, evaporarea solvenţilor din acestea 6,535

Peliculogene, substanțe ~ pentru cerneluri speciale 4,371
Penicilină cu potențial superior, biosinteza sa 9,766
Perfuzabili, aminoacizi ~, determinare cromatografică 8,706
Permanganat de potasiu ca reactiv în analiza apei 1,80
Peroxidaza în epurarea apelor reziduale 2,175
Peroxizi organici, ca inițiatori de reticulare a polietilenei 9,745
Petrochimic, proces ~, rectificarea amestecurilor multicomponente 2,155
Petrochimice, instalații ~, coroziunea componentelor metalice 1,59; 1,65
Petrochimice, instalații ~ depuneri de gheață 5,446
Petroliere, prospecțiuni geochimice ~ izolarea kerogenului 8,664
Petrochimice, scheme ~ complexe, algoritm de deciclizare 5,416
*p*H-metrice, determinări ~ în studiul elementelor galvanice 2,143
PID regulator de polimerizare a stirenului 5,426
Pielărie, agent de ungere. Brevet R.S.R. 6,515
Pielărie, compoziție tanantă. Brevet R.S.R. 7,615
Pielărie, liant acrilobutadienic pentru finisări. Brevet R.S.R. 4,345
Pigmenți, derivați de naftol benzimidazolic 7,573
Pigmenți dioxazinici, sinteze și investigații 9,754
Pigmenți organici derivați ai naftolilor 10,850; 11,937
Piritinol, sterilizare cu radiații γ ^{60}Co 9,760
Piroliză, securitatea instalațiilor de ~ 11,976
Pirometalurgice, procedee ~ de recuperare a metalelor neferoase din resurse secundare 6,495
Plasma aplicată în reacții chimice 12,1012
Plastifianți pentru policlorură de vinil 8,653
Plastometrice, determinări asupra eteresterilor glicerinei 8,653
Plumb, ca material catodic 3,219
Plumb, complecși de cadmiu și ~ cu 2,2'-bipiridil și acid ditioglicolic 7,622
Plumb, dioxid de ~ în baterii plumb — acid sulfuric 5,434
Plumbul în complecși metalici, modificări structurale 4,334
Plumbul în combinații complexe, studii prin difracția razelor X 2,170
Polarografică, determinare ~ a tioacizilor 10,881
Polarografice, determinări ~ asupra complecșilor cadmiului și plumbului cu 2,2'-bipiridil și acid ditioglicolic 7,622
Polarografice, determinări ~ în sistemul cadmiu—clor—brom 5,438
Polarografice, investigații ~ asupra coroziunii aliajelor titan-molibden 8,712
Polialiloxisiloxani, preparare și instalația respectivă. Brevet R.S.R. 6,482
Policlorura de vinil, colorare cu pigmenți derivați de naftol 10,850
Policlorura de vinil, plastifianți pentru ~ 8,653
Poliesteri, coloranți pentru ~ . Brevet R.S.R. 8,681
Poliesteric, lac ~ colorare cu pigmenți derivați de azonaftol 11,937
Poliesterice, fibre ~ vopsirea cu pigmenți dioxazinici 9,754
Poliesteri macrociclici ca liganzi pentru complexarea aminoacizilor 12,1141
Polietilenă de joasă densitate, stabilizarea sa termooxidativă 12,1068
Polietilenă reticulată, preparare 9,745
Polimetilmetacrilat, acoperiri de ~ pe metale, investigații elipsometrice 10,900
Polimeri, evaluarea neomogenității chimice 12,1049
Polimerice, membrane ~ pentru procese de separare 9,769
Polimerizarea anionică a propilenoxidului 12,1060
Polimerizarea stirenului în prezența regulatorului PID 5,426
Polimerizarea termică a unor monomeri antracenici 12,1021
Polioxialchilenoxizi bloc copolimeri, ca tenside neionice 12,1040
Poliuretani solubili, obținere. Brevet R.S.R. 3,266
Poluarea atmosferei, modelare matematică 6,516
Pompe de căldură, coroziunea sistemului fier-cupru în soluții de bromură de litiu 6,541
Porfirinici, fotosensibilizatori, ~ utilizați în fotooxidare 2,132
Porogen, azodicarboxamida ca agent ~. Brevete R.S.R. 3,212; 12,1067
Porogen, hidrazodicarbamida ca agent ~. Brevet R.S.R. 3,212
Potasiu, citrat de ~ ca reactiv. Brevet R.S.R. 7,602
Potasiu, clorură de ~, dizolvare în sulfat de amoniu 8,677; 9,775; 11,954
Potențiometrică, titrare ~ a amestecurilor de acid 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfonic 3,252
Potențiometrice, determinări ~ în studiul elementelor galvanice 2,143
Potențiometrice, investigații ~ asupra coroziunii aliajelor titan-molibden 8,712
Potențiometrice, investigații, ~ asupra coroziunii electrochimice 3,273
Potențiometrice, investigații asupra inhibitorilor de coroziune 5,442
Potențiometrice, investigații ~ asupra sistemului nichel—efedrină 6,524
Potențiometrici, senzori ~ realizarea, și funcționarea lor 12,1133
Potențiostatice, determinări ~ asupra oțelului inoxidabil 11,972
Praseodim, extracție cu acizi dialchilditiofosforici 12, 1099
Prelucrarea țițeiului, securitatea instalațiilor de piroliză 11, 979
Prenadezice, materiale ~, evaporarea solvenților din acestea 6,535
Procese chimice, modelare matematică 1,45
Procese tehnologice, vezi indicațiile de la: Instalații
Productivitate, indici de ~ pentru centrifuge 11,965
Program în BASIC aplicat la determinarea indicilor de retenție gaz-cromatografică 10,897
Program în BASIC și FORTRAN în studiul reducerii oxidului de cupru 8,670
Program de calcul pentru determinarea stării de tensiune a șicanelor radiale 10,904
Program de calcul pentru optimizarea instalațiilor de rectificare 2,155
Program de calcul în ROTROM aplicat la scările de debit ale rotametrelor 8,698
Program pentru determinarea neomogenității chimice a copolimerilor 12,1049
Program în FORTRAN aplicat la calculul asamblării cu flanșe 2,185
Program în FORTRAN aplicat pentru determinarea randamentelor în cracare catalitică 5,402
Program în FORTRAN aplicat la optimizarea instalațiilor de evaporare 2,151
Program în FORTRAN pentru corelarea parametrilor sistemelor binare 6,490
Programată, termodesorbție ~ a amoniacului pe zeoliți 12,1093
Programe pentru grafica în proiectare 4,364
Proiectare, sisteme de ~ asistate de calculator 4,364
Proiectarea coloanelor de fluidizare 12,1122
Proiectarea coloanelor de umidificare 12,1128
Proiectarea filtrelor tehnologice, 7,593; 8,682; 12,1113
Proiectarea condensatoarelor pentru amestec de vapori 9,782
Proiectarea reactoarelor catalitice cu un strat 11,959
Proiectarea reactorului pentru reacții necatalitice solid—fluid 4,359
Proiectarea serpentinelor de reacție din cuptoarele instalațiilor de piroliză 11,976
Proiectarea tehnologică a faclelor industriale 9,806
Proiectarea schimbătoarelor de căldură 3,267
Propilamine, investigații toxicologice 2,179
Propilene, alchilarea benzenului cu ~ 1,59
Propilenoxid, polimerizarea sa anionică 12,1060
Propionitril, electrosinteză 3,219
Prospecțiune geochimică petrolieră, investigații 8,664
Protecție anticorozivă cu pelicule de polimeri 10,906
Protecție anticorozivă, vezi și Coroziune; Inhibitori de coroziune

R

Radiații γ ^{60}Co, sterilizarea produselor cu ~ 9,760
Randamente în cracarea catalitică 5,402
Rășini alchilice, coloranți pentru ~ 7,573
Rășini chelatizante, tioacizii ca intermediari pentru sinteza lor 10,881
Rășini epoxidice, întăritori pentru ~. Brevet R.S.R. 3,200
Rășini schimbătoare de ioni folosite în analiza aliajelor 9,794
Rășini sintetice folosite în epurarea apelor reziduale 2,175
Reactiv analitic: sulfatul feric. Brevet R.S.R. 2,169
Reactiv pentru determinări spectrofotometrice: galben de metanil 9,791
Reactiv pentru dozarea spectrofotometrică a ionului feric 9,756
Reactiv p.a. — tetraclorat de amoniu. Brevet R.S.R. 12,1035
Reactivi colectori pentru separarea cuprului din soluții de flotație 11,947; 12,1103
Reactor pentru acilarea anilinei. Optimizarea procesului în acesta 12,1084
Reactor de esterificare, performanțe 10,855

Reactor fotochimic, construcţia sa. Brevet R.S.R. 8,676
Reactor pentru procese eterogene. Brevet R.S.R. 6,505
Reactor pentru reacţii catalitice solid-fluid 4,359
Reactoare adiabatice cu un strat, optimizarea regimului tehnologic 11,959
Reactoare chimice, determinarea tensiunilor în şicane radiale 10,904
Reacţia Cannizzaro a formaldehidei cu catalizatori tip Raney 12,1089
Reacţii chimice, echilibru de fază în sisteme cu ~ 8,677
Reacţii chimice, procese cu ~, modelarea continuizării 12,1084
Reacţii chimice, expresii matematice nenumerice pentru ~ 2,117; 4,309
Reacţii chimice necatalitice în sisteme solid—fluid 4,359
Reacţii reducătoare, parametri cinetici în ~ 8,670
Rectificare în coloane cu umplutură mobilă 4,354
Rectificare, studiul sistemelor de ~ 2,155
Rectificare, vezi şi: Coloane de rectificare
Recuperarea borului din ape de zăcământ 3,284; 4,370
Recuperarea clorurii de sodiu după tratarea apelor reziduale 1,72
Recuperarea galiului din materiale metalice. Brevet R.S.R. 11,993
Recuperarea hipocloritului de sodiu după tratarea apelor reziduale 1,72
Recuperarea metalelor neferoase din resurse secundare 6,495
REDOX, procese monoelectronice 4,309
Reducerea fotocatalitică a dioxidului de carbon 3,283
Refierbător în instalaţii petrochimice 2,155
Reformare catalitică, instalaţii tehnologice 9,806
Regenerarea hidrocarburilor din materiale refolosibile 3,283; 4,370
Regulator de creştere a plantelor 12,1108
Regulator de polimerizare PID pentru polimerizarea stirenului 5,426
Resurse secundare, vezi: Ape reziduale, Nămoluri, Recuperare, Regenerare
Reticularea polietilenei pe conductori electrici 9,745
Roci sedimentare, materii organice diseminate în ~ 8,664
Rodenticid pe bază de complex molecular acenaften: dinitro-*o*-crezol. Brevet R.S.R. 8,705
Roentgenografice, investigaţii ~ asupra kerogenului 8,664
ROMEGAL C.M. — colector pentru separarea cuprului din soluţii 12,1103
Rotametre, scări de debit 8,698

S

Samariu, extracţie cu acizi dialchilditiofosforici 12,1099
Sare cuaternară de amoniu — ROMEGAL C.M., colector pentru separarea cuprului din soluţii 12,1103
Săruri cuaternare de amoniu ca inhibitori de coroziune 5,442
Săruri cuaternare de amoniu, separare pe silicagel R 6,542
Săruri cuaternare de amoniu ca tenside cationice 12,1040
Săruri de heteropolianioni complecşi ca impregnanţi pentru silicagel R 6,542
Săpunuri metalice ca auxiliari în industria polimerilor 12,1040
Schimbătoare de ioni, celuloze ~, sorbţia galiului pe acestea 11,944
Schimbătoare de ioni, membrane ~ în electroliza clorurii de sodiu 7,616
Schimbătoare de căldură, optimizarea dimensionării 3,267
Schimbători de ioni, vezi: Anioniţi, Cationiţi, Răşini schimbătoare de ioni
Schimbul ionic aplicat la recuperarea metalelor neferoase din ape reziduale 6,495
Separare prin metode cromatografice, vezi: Cromatografie
Separare prin rectificare, sisteme de ~ 2,155
Separare prin sisteme cu membrane 9,769
Separare, sisteme de ~ în instalaţii petrochimice 2,155
Separarea hidrocarburilor cu ajutorul clatraţilor lichizi 3,231
Separarea izomerilor optici pe cale enzimatică 2,128
Separarea zirconiului din soluţii azotice 3,247
Senzori amperometrici în determinarea concentraţiilor de oxigen dizolvat 10,888
Senzori amperometrici de oxigen cu membrană, curenţi de etalonare 11,970
Senzori potenţiometrici, realizarea şi funcţionarea lor 12,1133
Senzori potenţiometrici, tioacizii ca intermediari de sinteză 10,881
Silicagel R, separarea compuşilor organici pe ~ 6,542
Silicagel R, vezi şi: Cromatografie
Silicat de sodiu, adeziv pe bază de ~. Brevet R.S.R. 12,1043
Siliciu din site moleculare, determinare gravimetrică 2,167
Sinterizarea pieselor prin metalurgia pulberilor. Brevet R.S.R. 2,282
Sistem cuaternar anilină — acid acetic — acetanilida — apă, modelarea echilibrului lichid—vapori 12,1084
Sistem ternar cadmiu — clor — brom, echilibre de complexare 5,438
Sisteme binare, corelarea proprietăţilor pe baza ecuaţiei cu parametri ajustabili 6,490
Sisteme binare cu derivaţi cloruraţi ai acetilenei 8,687
Sisteme binare de metilclorsilani, echilibru lichid—vapori 10,869
Sisteme celulozice, realizare şi biosinteză 7,586
Sisteme lichid — vapori, calculul coeficientului virial secund 3,213
Sisteme multicomponente, echilibru lichid—vapori 4,315
Sisteme topite, stocarea căldurii în acestea 1,28
Sisteme, vezi şi: Amestecuri
Site moleculare, determinarea siliciului din ~ 2,167
Soda caustică, instalaţii de evaporare 2,157
Solvatare, parametri de ~ în sisteme lichid — vapori 3,213
Solvenţi pentru lacuri, vezi: Lacuri
Solvenţi toxici, evaporare din materiale prenadezice şi acetalice 6,535
Sorbţia galiului pe celuloze schimbătoare de ioni 11,944
Sorbţie — desorbţie, vezi şi: Termodesorbţie
Spasmolitice, intermediari pentru ~ determinare spectrofotometrică 9,791
Spectrală analiză în UV şi VIS a aminoacizilor 1,54
Spectrale, în IR determinări ~ asupra pigmenţilor dioxazinici 9,754
Spectrale în UV şi VIS determinări asupra porfirinelor 2,132
Spectrale în IR, investigaţii ~ asupra coroziunii oţelului 1,59
Spectrele de difracţie a razelor X în investigaţii asupra complecşilor metalici 4,334
Spectrofotometria derivativă în UV, investigaţii asupra amestecurilor de vitamine A şi E 12,1155
Spectrofotometria în IR, analiza aminodifenilesterilor 6,477
Spectrofotometria în IR, analiza coloranţilor azoici 5,477
Spectrofotometria în VIS, analiza hidrogenfumaratului de bencyclan 9,791
Spectrofotometria în IR şi VIS, analiza piritinolului 9,760
Spectrofotometria în UV, determinarea dobesilatului de calciu 6,528
Spectrofotometria în UV — VIS, determinarea ionilor clorat 8,718
Spectrofotometria în UV, determinarea tioacizilor 10,881
Spectrofotometria în UV, determinarea vitaminei K_3 7,623
Spectrofotometria în UV, determinarea zincului 3,262
Spectrofotometrică în UV, dozare ~ a ionilor ferici 9,757
Spectrofotometrice în UV — VIS, investigaţii ~ asupra stabilităţii ozonului în soluţii 10,872
Spectrometrice, investigaţii ~ asupra paladiului (din catalizatori) şi cuprului (din nutreţuri) 1,79
Spectrofotometrice în IR şi UV, investigaţii ~ asupra iminelor heterociclice 6,545
Spectrometria de masă, determinarea acizilor carboxilici în cărbuni 10,972
Spectrometrie de RMN, investigaţii asupra polimerilor pe bază de derivaţi antracenici 12,1021
Spectrometria în RX, IR şi RES, investigaţii asupra kerogenului 8,664
Spectrometrică în UV şi VIS, determinarea ~ a alantoinei 8,708
Spectrometrică, determinare ~ a ionilor clorat 1,50
Spectrometrică, determinare ~ a zincului în aliaje 9,794
Spectrometrice în IR şi UV, investigaţii ~ asupra naftolilor 7,575
Spectrometrice în UV — VIS, investigaţii ~ asupra complecşilor de aminoacizi 12,1141
Spectrometrice în UV — VIS, investigaţii ~ asupra pigmenţilor organici 10,850
Spectroscopia în IR şi ^1H—RMN, investigaţii asupra eter-esterilor gliceringi 8,653
Spectroscopia în IR şi UV—VIS, investigaţii asupra pigmenţilor organici 9,850; 10,937
Spectroscopia în UV, investigaţii asupra polimerilor pe bază de derivaţi antracenici 12,1021
Spectroscopia în IR, investigaţii asupra tiocianaţilor bazici de zinc 5,411
Substanţe tensioactive, vezi: Tenside
Suduri în instalaţii petrochimice, fenomene de coroziune 1,65
Sulfat de amoniu de la fabricarea capro-

lactamei, valorificarea sa 8,677
Sulfat feric (reactiv analitic), preparare. Brevet R.S.R. 2,169
Sulfat de potasiu, procese componente în tehnologia fabricării 8,677
Sulfonaţi de petrol ca tenside anionice 12,1040
Sulfosuccinici, esteri ~, investigaţii prin titrare antagonistă 4,368
Supape de siguranţă, calculul tehnologic al faclelor 9,806
Superaliaje pe bază de nichel, coroziunea în acizi 9,798
Superficial—active, produse, vezi: Tenside
Spumanţi pe bază de tenside 12,1040
Stabilizarea termooxidantă a polietilenei 12,1068
Stabilizatori termici pentru polimeri pe bază de săpunuri metalice 12,1040
Staniu ca material catodic 3,128
Statistic, calcul ~ în determinarea zincului în aliaje 9,794
Statistice, determinări ~, metodologie 7,582
Statistice, prelucrări ~ a rezultatelor experimentale 4,322
Sterilizarea produselor cu γ ^{60}Co 9,760
Stiren, polimerizarea în prezenţa regulatorului PD 5,426
Stiren, în sisteme de copolimerizare. Brevet R.S.R. 4,345
Stimulatori de creştere a plantelor 12,1108
Stocarea termică a energiei solare în sisteme topite 1,28
Structură chimică, expresie matematică nenumerică pentru ~ 2,117; 4,309
Structuri chimice, modelare prin grafuri 12,1026

Ş

Şicane radiale, determinarea stării de tensiune în acestea 10,904
Şlam roşu de la prelucrarea bauxitei, valorificarea sa 4,340

T

Taliul în combinaţii complexe, structură şi proprietăţile acestora 2,176; 4,334
Tananţi amfoteri, compoziţii pe baza lor. Brevet R.S.R. 7,615
Tanaţi amfoteri, procedeu de preparare. Brevet R.S.R. 9,753
Tehnologii, vezi indicaţiile de la: Instalaţii
Tenside cationice, inhibitori de coroziune pe baza lor 5,442
Tenside, ca intermediari pentru producţia de auxiliari 12,1040
Tensioactive, produse ~, determinarea prin titrare antagonistă a conţinutului de substanţă activă 4,368
Termic, stocaj ~ în sisteme topite 1,28
Termică, analiză ~ în investigaţii asupra şlamului roşu de la prelucrarea bauxitei 4,341
Termică, descompunere ~ a dolomitei 1,32
Termocromismul carbonaţilor bazici de metale tranziţionale 11,941
Termodiferenţială, analiză ~ a azoderivaţilor 4,330
Termogravimetria în studiul evaporării solvenţilor din materiale prenadezice şi acetalice 6,535
Termogravimetria în studiul reducerii oxidului de cupru 8,670
Termogravimetrică, analiză ~ a azoderivaţilor 4,330
Termogravimetrică, analiză ~ a dobesilatului de calciu 6,528
Termogravimetrică, analiză ~ a sistemelor cu varietăţi cristaline de dioxid de plumb 5,434
Termogravimetrice, determinări ~ în cercetarea descompunerii dolomitei 1,32
Termooptice, determinări ~ asupra carbonaţilor bazici de metale tranziţionale 11,941
Terpenoide, componente ~, analiza lor gaz—cromatografică 10,897
Tetraclorura de carbon în amestec cu clorura de metilen, rectificare 4,354
Tetracloretan prin clorurarea acetilenei, investigaţii 8,687
Tinctoriale, determinări ~ asupra pigmenţilor dioxazinici 9,754
Tetraclorat de amoniu, reactiv p.a. Brevet R.S.R. 12,1035
Tioacridinici, compuşi ~ ca reactivi în cromatografia pe strat subţire 2,164
Tiocianat bazic de zinc, reacţie de formare 5,411
Tioacizi, investigaţii polarografice 10,881
Tioxan (preparat dermatologic), determinare spectrometrică în UV şi VIS 8,708
Titan, în aliaje cu molibden, comportarea la coroziune 8,712
Titan, coroziunea electrochimică a metalului şi a aliajelor sale 3,273
Titan, coroziunea elementelor din ~ în instalaţii petrochimice 1,65
Titan, recuperare din şlamul roşu de la prelucrarea bauxitei 4,346
Titrarea antagonistă în investigaţii asupra produselor tensioactive 4,368
Titrimetrică, analiză ~ a amestecurilor de acid sulfuric şi acid 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfonic 3,252
Titrimetrică, analiză ~ a apei 1,80
Titrimetrică, dozare ~ a ionului clorat 1,50
Titrimetrice, determinări ~ în procesul de dezagregare nitrică a fosfaţilor 7,606
Toluen, separare din amestecuri multicomponente 2,155
Toluen, studiul echilibrului lichid—vapori 3,213
Toluen, în sisteme cu morfolină, corelarea proprietăţilor sistemului 6,490
Toriu, extracţia sa cu acizi dialchilditiofosforici 12,1099
Toxici, solvenţi ~, evaporarea din materiale prenadezice şi acetalice 6,535
Toxicologice, determinări asupra propilaminelor 2,179
Transfer de masă la dizolvarea solidelor 10,876
Transfer termic în strat fluidizat pulsat 12,1122
Trialchilfosfaţi ca tenside neionice 12,1090
Trietilenglicol, separare din amestecuri de glicoli. Brevet R.S.R. 6,482
Trifenilfosfit, obţinerea produsului pur. Brevet R.S.R. 12,1039
Triptofan, acetilare cu anhidridă acetică 2,128

Ţ

Ţiţei, tehnologia prelucrării, proiectarea condensatorului instalaţiei 9,781
Ţiţei, tehnologia prelucrării, securitatea instalaţiilor de piroliză 11,976

U

Ulei eteric din CHRYSANTHEMUM BALSAMITA. Brevet R.S.R. 4,353
Ulei de motor, aditiv pentru ~. Brevet R.S.R. 12,1059
Umidificare, coloane de ~ pentru aer şi azot 12,1128
Unguent antigripal. Brevet R.S.R. 11,993
Uracilul ca ligand în sisteme de complecşi 5,406
Ureea în complecşi moleculari cu hidrochinonă 7,658
5-Urei-dihidantoina în preparate dermatologice 8,708
Utilaje, vezi indicaţiile de la: Instalaţi

V

Valenţă, stări de ~, codificarea lor vectorială 12,1044
Valina, acetilare cu anhidrida acetică 2,128
Valorificarea apelor de la fabricarea izoprenului. Brevet R.S.R. 8,681
Valorificarea fosfogipsului de la fabricarea acidului fosforic 8,677
Valorificarea sulfatului de amoniu de la fabricarea caprolactamei 8,677
Valorificarea şlamului roşu de la prelucrarea bauxitei 4,340
Vasodilatatoare, 1-brom- şi 1-clorhexanonele ca intermediari pentru ~ 3,222
Viscozimetrice, determinări ~ în studiul aspectelor structurale ale soluţiilor apoase 12,1054
Viscozitatea lichidelor, model pentru ~ 1,78
Viscozitatea soluţiilor apoase (electroliţi şi neelectroliţi) 12,1054
Vitamina K_3, determinare prin metode cromatografice şi spectrofotometrice 7,623
Vitaminele A şi E în amestec, investigaţii prin spectrofotometrie derivativă UV 12,1155
Voltaren, intermediari pentru sinteza sa. Brevet R.S.R. 2,123
Vopsele, vezi: Coloranţi; Lacuri; Peliculogene, materiale ~; Pigmenţi

W

Wolfram, catalizator de ~ în prepararea acidului tartric 8,660

X

o-Xilen, separare din amestecuri multicomponente 2,155

Z

Zeolitici, catalizatori pentru cracarea ţiţeiului 5,402
Zeolitici, catalizatori ~ în descompunerea metil-*terţ*-butileterului 5,397
Zeoliţi, determinarea siliciului în aceştia 2,167
Zeoliţi tip pentasil, activitatea lor catalitică 12,1093
Zinc, ca material catodic 3,219
Zinc, în calitate de component al aliajelor 9,794
Zinc, determinarea spectrofotometrică 3,262
Zinc, recuperarea din resurse secundare 6,495
Zinc, tiocianaţi bazici de ~, reacţii de formare 5,411
Zirconiu, separarea de cadmiu 3,247

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide knownu trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

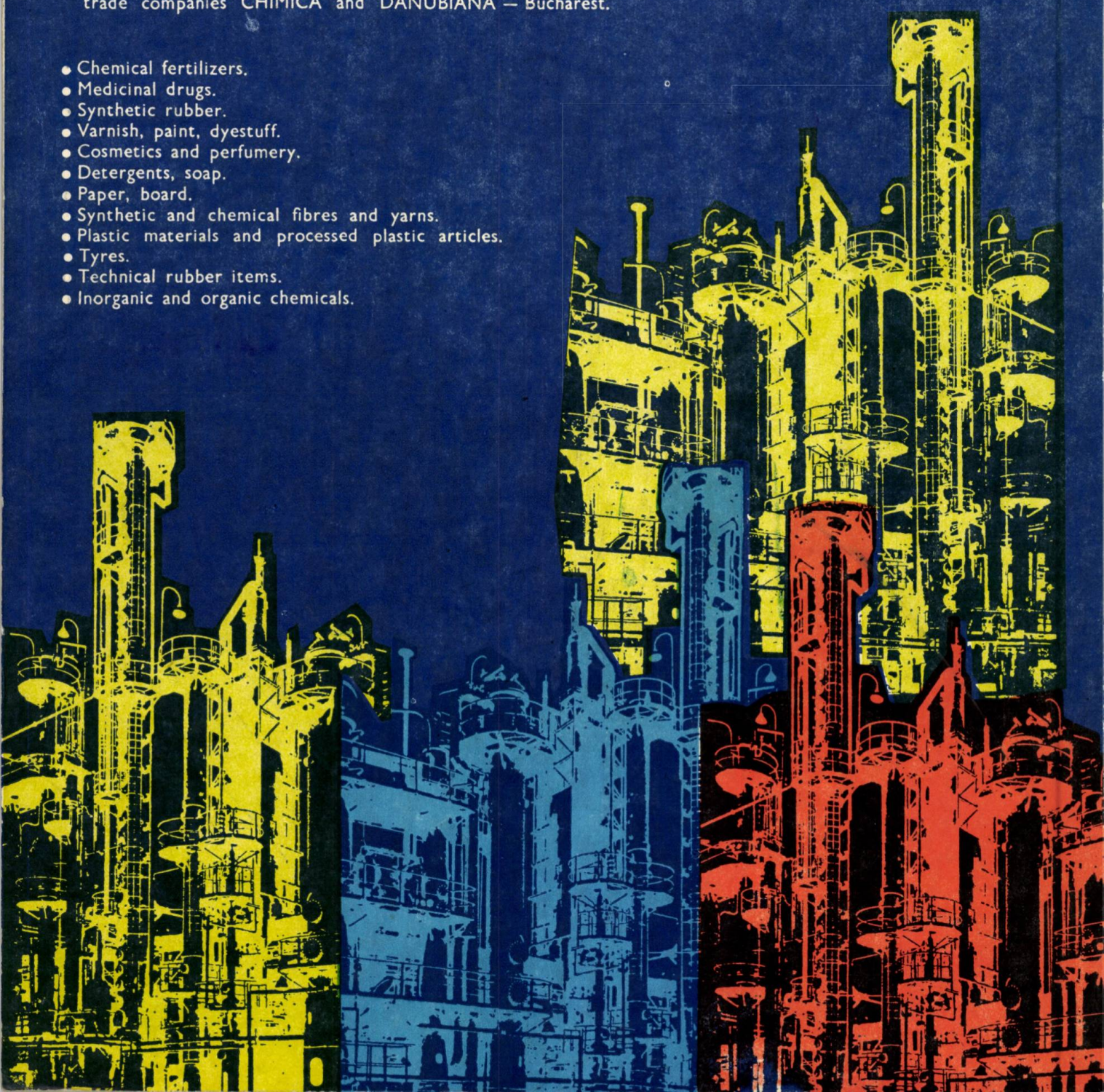
Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1 — 74
Phone: 15.60.51/15.60.52 ○ Telex: 11184/11697 Danex-R

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



E 1446

2.89

REVISTA DE CHIMIE

Referativ
R 1989 -05- 16

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Februarie 1989
vol. 40 — pag. 97 — 102
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (2) —97—192 (1989)

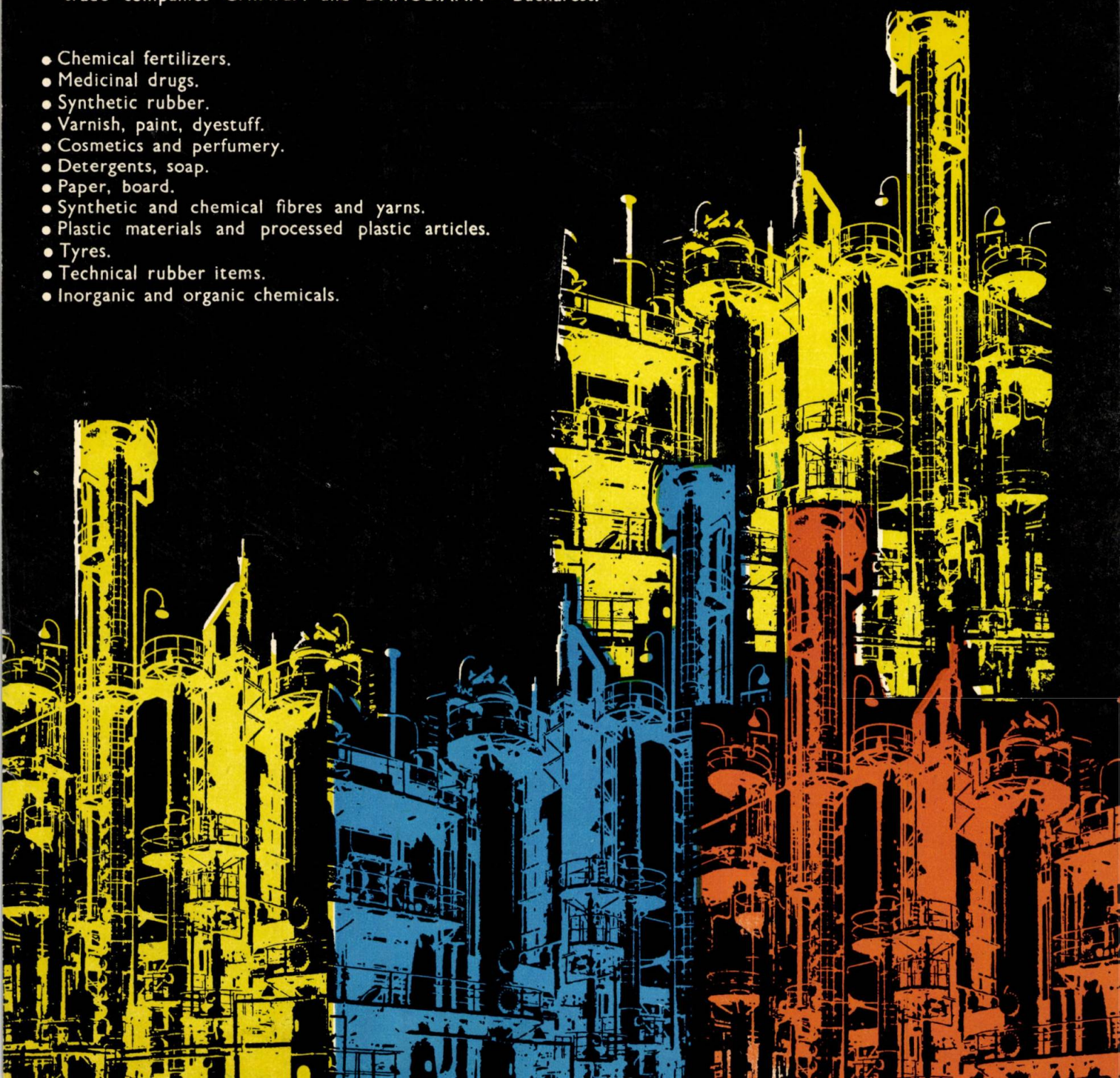
CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

– 20 per cent of the overall national industrial output.
– 17 per cent of the country's exports.
– Development, diversification, modernization.
– Superior rendering valuable of raw materials.
– Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA – Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

februarie 1989
vol. 40, pag. 97—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 40 (2) 97—192 (1989)

2

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCĂ (vicepreședinte);
SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI;
EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA;
IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU;
CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU;
NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU;
TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU.
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef);
VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție);
MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

C.—A. COCIAȘU și M. COROBEA
Perspectivele obținerii acetilenei din cărbuni. Aspecte conjuncturale. II 101

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, C. BORNAZ și D. ZĂVOIANU
N-alchil- și N-fenilcarbamați derivați de la alchilidenbisfenoli 108

I. SEBE și A. GEAMBAȘU
Coloranți azoici de dispersie cu grupe sulfonamidice 112

E. POPOVICI
Studii de rezonanță magnetică nucleară privind chimia zeoliților. I. Analiza prin rezonanță magnetică nucleară a evoluției unităților centrate pe Al și Si în cursul cristalizării zeolitice 115

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM și M. PATRICIU
Studiul depunerii preparațiilor pe fire poliamidice utilizînd trasorii radioactivi. II. Date privind optimizarea procesului 120

I. SIMINICEANU
Reducerea consumului de gaz metan la fabricarea amoniacului 125

G. JINESCU și V. LAVRIC
Bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide. Modelarea circulației bifazice. II 130

A. BOLD, M. CRUCEANU, I. BÂRA, E. POPOVICI, A. VASILE și A. POPA
Site moleculare zeolitice utilizate ca faze staționare în cromatografia pe strat subțire. V. Separări de alcaloizi 137

C. SÂRBU și C. MĂRUȚOIU
Calcularea cantității de informație din separarea și culoarea zonelor în cromatografia pe strat subțire 140

L. VLĂDESCU și M. DUMITRA
Metode spectrometrice de determinare a fierului (III) din hidroxizi alcalini 144

M. POPESCU
Studiul extractiv—fotometric al reacției Hg(II) cu *p*-nitrodiazoaminobenzen și *p,p'*-dinitrodiazoaminobenzen 147

L. DAMIAN și I. CHIRTOC
Identificarea unor acizi carboxilici în lignitul de Rovinari 153

I. DONOIU, N. URICARU, M. IONESCU, D. DOBRESCU și L. ȚURCANU
Determinarea tomatinei din forme farmaceutice. (Cremă și unguent) 156

V. COCHECI, A. MARTIN și F. VLAD
Ozonizarea parțială a fenolului în sistem de reacție gaz — lichid 159

C. FARAGÓ și M. ALDEA
Corelarea datelor biologice cantitative pentru evaluarea biodegradabilității agenților poluanți din apele reziduale industriale 166

Biotehnologie 171 • **Brevete** 114 • **Cronică** 119 • **Documentare** 183 • **Noutăți pe meridiane** 173 • **Recenzii** 100, 152, 165

CONTENTS

C.–A. COCIAŞU, M. COROBEA

Prospects of Acetylene Obtaining from Coal. Conjectural Aspects. II 101

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU C. BORNAZ, D. ZĂVOIANU

N-Alkyl and N-Phenyl Carbamates, Derivatives of Alkylidene-Bisphenol 108

I. SEBE, A. GEAMBAŞU

Dispersion Azo Dye with Sulphonamidic Groups 112

E. POPOVICI

Studies of Nuclear Magnetic Resonance Regarding the Chemistry of Zeolites. I. NMR Analysis of the Evolution of Al and Si Centred Units during Zeolitic Crystallization 115

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM, M. PATRICIU

Study of Deposition of Preparations on Polyamide Yarns by Means of Radioactive Tracers. II. Data Regarding the Optimization of the Process 120

I. SIMINICEANU

Reduction of Methane Consumption at Ammonia Manufacturing 125

G. JINESCU, V. LAVRIC

Bioreactor with Pneumatic Recirculation of the Liquid Phase. Modelling of Two-Phase Circulation. II 130

A. BOLD, M. CRUCEANU, I. BÂRA, E. POPOVICI, A. VASILE, A. POPA

Zeolitic Molecular Sieves Used as Stationary Stages in Thin Layer Chromatography. V. Alkaloid Separations 137

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU

Calculation of Data Regarding the Separation and Colour of Zones in Thin Layer Chromatography 140

L. VLĂDESCU, M. DUMITRA

Spectrometric Methode of Iron Determination (III) in Alkaline Hydroxides 144

M. POPESCU

Extracting-Photometrical Study of the Hg (II)-p-Nitrodiazoaminobenzene and p,p'-Dinitrodiazoaminobenzene Reaction 147

L. DAMIAN, I. CHIRTOC

Identification of Some Carboxylic Acids in the Rovinari Lignite 153

I. DONOIU, N. URICARU, M. IONESCU, D. DOBRESCU, L. ŢURCANU

Determination of Tomatinc in Pharmaceutical Forms (Cream and Ointment) 156

V. COCHECI, A. MARTIN, F. VLAD

Partial Ozonization of the Phenol, in a Gas-Liquid Reaction System 159

C. FARAGÓ, M. ALDEA

Correlation of Quantitative Biological Data for the Evaluation of the Biodegradability of the Polluting Agents in Industrial Waste Waters 166

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К.—А. КОЧИАШУ, М. КОРОБЯ

Перспективы получения ацетилена из углей. Конъюнктурные аспекты. II 101

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. КУЗА, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Э БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, Д. ЗЭВОЯНУ

N-Алкил и N-фенилкарбаматы производные алкилиденбисфенолов 108

И. СЭБЭ, А. ДЖАМБАШУ

Дисперсные азокрасители с сульфамидными группами 112

Е. ПОПОВИЧ

Изучение химии цеолитов при помощи ядерного магнитного резонанса. I. Анализ эволюции единиц центрированных на Al и Si в ходе цеолитной кристаллизации, при помощи ЯМР 115

П. ВАСИЛЕСКУ, И. ВОИН, К. МАКСИМ, М. ПАТРИЧИУ

Изусение нанесения препараций на полиамидные олокна с использованием радиоактивных индикаторных соединений. II. Данные по оптимизации процесса 120

И. СИМИНИЧАНУ

Снижение потребления природного газа в производстве аммиака 125

Г. ЖИНЕСКУ, В. ЛАВРИК

Биореактор с пневматической рециркуляцией жидкой фазы. Моделирование двухфазной циркуляции. II 130

А. БОЛД, М. КРУЧАНУ, И. БЫРА, Е. ПОПОВИЧ, А. ВАСИЛЕ, А. ПОПА

Цеолитные молекулярные сита, используемые как стационарные фазы в тонкослойной хроматографии. V. Разделение алкалоидов 137

К. СЫРБУ, К. МЭРУЦОЮ

Расчёт количества информации исходя из разделения и цвета зон в тонкослойной хроматографии 140

Л. ВЛЭДЕСКУ, М. ДУМИТРА

Спектрометрические методы определения железа (III) в гидроксидах щелочных металлов 144

М. ПОПЕСКУ

Экстрактивно-фотометрическое изучение реакции Hg (II) с п-нитродиазоаминобензолом и п,п'-динитродиазоаминобензолом 147

Л. ДАМИАН, И. КИРТОК

Идентификация некоторых карбоновых кислот в лигните Ровинарского месторождения 153

И. ДОНОЮ, Н. УРИКАРУ, М. ИОНЕСКУ, Д. ДОБРЕСКУ, Л. ЦУРКАНУ

Определение томатина в фармацевтических препаратах (кремах и мазях) 156

В. КОКЕЧЬ, А. МАРТИН, Ф. ВЛАД

Частичное озонирование фенола в реакционной системе газ — жидкость 159

К. ФАРАГО, М. АЛДЯ

Коррелирование количественных биологических данных для оценки биоразлагаемости загрязняющих агентов в промышленных сточных водах 166

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

C.–A. COCIAŞU, M. COROBEA

Aussichten der Herstellung von Acetylen aus Kohle. Konjunkurelle Betrachtungen. II 101

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, D. ZĂVOIANU

Von Alkyliden-bisphenolen anfallende N-Alkyl- und N-Phenyl-Carbamate 108

I. SEBE, A. GEAMBAŞU

Azo-Dispersionsfarbstoffe mit Sulfonamidgruppen 112

E. POPOVICI

Nukleare magnetische Resonanzuntersuchungen der Chemie der Zeolithe. I. NMR-Analyse der Entwicklung der bei Al und Si zentrierten Einheiten im Verlauf der Zeolithkristallisation 115

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM, M. PATRICIU

Uutersuchung der Ablagerung der Präparationen auf Polyamidfasern unter Anwendung der radioaktiven Spurenzieher. II. Daten über die Optimierung des Prozesses 120

I. SIMINICEANU

Verminderung des Verbrauchs an Methangas bei der Herstellung von Ammoniak 125

G. JINESCU, V. LAVRIC

Der Bioreaktor mit pneumatischem Umlauf der flüssigen Phase. Modellierung des Zweiphasenkreislaufs. II 130

A. BOLD, M. CRUCEANU, I. BÂRA, E. POPOVICI, A. VASILE, A. POPA

Die als Stationärphasen in der Dünnschichtchromatographie verwendeten zeolithischen Molekularsiebe. V. Alkaloydtrennungen 137

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU

Berechnung des Informationsvolumens aus der Trennung und der Farbe in der Dünnschichtchromatographie 140

L. VLĂDESCU, M. DUMITRA

Spektrometrische Bestimmungsmethoden von Eisen (III) aus alkalischen Hydroxiden 144

M. POPESCU

Extraktionsfotometrische Untersuchung der Reaktion von Hg (II) mit p-Nitrodiazoaminbenzol und p,p'-Dinitrodiazoaminbenzol 147

L. DAMIAN, I. CHIRTOC

Identifizierung von Carboxylsäuren in der Braunkohle von Rovinari 153

I. DONOIU, N. URICARU, M. IONESCU, D. DOBRESCU, L. ŢURCANU

Bestimmung von Tomatin aus den pharmazeutischen Formen (Creme und Salbe) 156

V. COCHECI, A. MARTIN, F. VLAD

Partielle Ozonisierung von Phenol im Reaktionssystem Gas-Flüssigkeit 159

C. FARAGÓ, M. ALDEA

Korrelation der quantitativen biologischen Daten zur Bewertung des biologischen Abbaus der Verschmutzungsmittel aus den technologischen Abwässern 166

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel „AZOMUREŞ" — Tg.-Mureş. Teilansicht

SOMMAIRE

C.–A. COCIAŞU, M. COROBEA

Perspectives de l'obtention de l'acétylène des charbons. Aspects de conjoncture. II. 101

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU C. BORNAZ, D. ZĂVOIANU

N-alkyl et N-phényl, carbamates dérivés d'alkylidène-bisphénoles 108

I. SEBE, A. GEAMBAŞU

Colorants azoïques de dispersion à groupes sulfonamidiques 112

E. POPOVICI

Etudes de résonance magnétique nucléaire concernant la chimie des zéolithes. I. Analyse par RMN de l'évolution des unités centrées sur Al et Si au cours de la cristallisation zéolitique 115

P. VASILESCU, I. VOIN, C. MAXIM, M. PETRICIU

Stude du Dépôt des préparations sur fils polyamidiques en utilisant les traseurs radioactifs. II. Données concernant l'optimisation du processus 120

I. SIMINICEANU

Réduction de la consommation du gaz méthane à la fabrication de l'ammoniaque 125

G. JINESCU, V. LAVRIC

Bioréacteur à récirculation pneumatique de la phase liquide. Modelage de la circulation biphasique. II. 130

A. BOLD, M. CRUCEANU, I. BÂRA, E. POPOVICI, A. VASILE, A. POPA

Tamis moléculaires zéolitiques utlisés comme phases stationnaires dans la chromatographie à couche mince. V. Séparations des alcaloides 137

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU

Calcul de la quantité d'information de la séparation et de la couleur des zones dans la chromatographie à couche mince 140

L. VLĂDESCU, M. DUMITRA

Méthodes spectrométriques de détermination du fer (III) des hydroxy des alcalins 144

M. POPESCU

Etude extractif-photométrique de la réaction Hg (II) à p-nitrodiazoaminobenzène et p,p'-dinitrodiazoaminobenzène 147

L. DAMIAN, I. CHIRTOC

Identification de quelques acides carbocycliques au lignite de Rovinari 153

I. DONOIU, N. URICARU, M. IONESCU, D. DOBRESCU, L. ŢURCANU

Détermination de la tomatine des formes pharmaceutiques (crème et onguent) 156

V. COCHECI, A. MARTIN, F. VLAD

Ozonisation partielle du phénol, en système de réaction gaz-liquide 159

C. FARAGÓ, M. ALDEA

Corrélation des données biologiques quantitatives pour évaluation de la biodégradabilité des agents polluants des eaux résiduaires industrielles 166

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Combinat d'Engrais Chimiques „AZOMUREŞ" — Tg.-Mureş. Vue partielle

recenzii

M. FLORESCU (coordonator): **Realizări şi perspective în ingineria genetică.** Ed. Politică, 1988, pag. 387

Lucrarea prezintă un număr de opt articole scrise de reputaţi specialişti din domeniul industriei chimice, biologiei, medicinei, agronomiei, zootehniei şi industriei alimentare, referitoare la realizările şi perspectivele ingineriei genetice în domeniile respective.

În ansamblu, lucrările incluse în volum, prezintă unele din cercetările remarcabile ale biologiei, care s-au afirmat odată cu descoperirea în anul 1953 a structurii în dublă elice a acidului desoxiribonucleic — ADN, de către Watson şi Crick, fondatorii biologiei moleculare. Cercetările ulterioare au dus la apariţia biologiei celulare şi a ingineriei genetice şi, în viitorul nu prea îndepărtat vom fi martori, desigur, la noi descoperiri, care vor revoluţiona biologia, biochimia şi ştiinţele de graniţă, unde chimia este din ce în ce mai implicată. În ţara noastră, biotehnologia reprezintă un domeniu prioritar ştiinţifico-tehnic.

Precedat de un cuvînt înainte, semnat de M. Florescu, în care sînt prezentate unele aspecte legate de realizările şi perspectivele ingineriei genetice, volumul debutează cu articolul aceluiaşi autor, intitulat „Ingineria genetică şi biotehnologiile în condiţiile noii revoluţii ştiinţifico-tehnice contemporane". Se prezintă evoluţia ingineriei genetice ca o nouă disciplină ştiinţifică-tehnică apărută la începutul anilor '70, ca urmare a descoperirilor fundamentale din biochimie şi biologia moleculară. În prezent asistăm la un proces intens de modernizare a biotehnologiilor tradiţionale, datorită apariţiei şi perfecţionării continue a ingineriei genetice din ultimele trei decenii, care a dus la realizarea pe scară industrială a insulinei, interferonului uman, a hormonului de creştere hipofizar şi a multor alte aplicaţii în agricultură şi industrie.

I. M. Popa — Ingineria genetică. Principalele tehnologii şi strategii. Aplicaţii industriale şi medicale. Se prezintă tehnologiile de inginerie genetică elaborate în ultimele două decenii, ca: structura genelor procariote, structura genelor eucariote, tehnologia ADN recombinat (tehnologia clonării genelor), strategia clonării şi exprimării eficiente a genelor eucariote cu sisteme procariote (bacterii). Sînt prezentate unele aplicaţii industriale ale ingineriei genetice, ca: obţinerea insulinei umane, a somatostatinei, a hormonului de creştere uman, a interferonilor, a interleukenelor şi a proteinelor alimentare. Unul din capitolele articolului este consacrat strategiei clonării şi exprimării eficiente a genelor străine, la organismele superioare, şi aplicaţiilor din medicină. În ultimul capitol al articolului sînt enumerate alte tehnologii de inginerie genetică şi anume: fuziunea celulelor somatice, hibrizii nucleu-citoplasmă, fuziunea citoplaştilor cu carioplaştii, transferul de gene mediat de cromozomi şi transferul de gene mediat de ADN purificat.

A. Sulica şi A. Bancu — Hibridoame limfoide producătoare de anticorpi monoclonali. Noţiunea de anticorpi monoclonali este relativ recent introdusă în terminologia ştiinţifică. Tehnologia obţinerii anticorpilor monoclonali a revoluţionat imunologia contemporană. Se discută pe larg despre anticorpi, despre cercetările referitoare la anticorpii monoclonali şi despre hibridoanele producătoare de anticorpi monoclonali.

A. Bancu şi I. Moraru — Aplicaţiile anticorpilor monoclonali în ştiinţele biomedicale şi posibilităţile de aplicare a lor în economie. Anticorpii monoclonali sînt utilizaţi, în ultimii 5—6 ani, intensiv şi extensiv în cercetarea biomedicală, în diagnostic, în terapie (în boala canceroasă), în economie, cu aplicaţii indirecte ale tehnicilor actuale în vederea îmbunătăţirii criteriilor de selecţie biologică şi în industria chimică şi farmaceutică.

A. Aubert-Combiescu — Biotehnologia şi vaccinurile viitorului. Vaccinarea împotriva bolilor infecţioase a fost cea care a contribuit cel mai mult la reducerea îmbolnăvirilor şi la prelungirea vieţii oamenilor. Se prezintă un istoric al vaccinărilor, de la vaccina lui Jenner şi conceptul de vaccinare al lui Pasteur, la vaccinările tradiţionale şi noile tehnici de vaccinuri sintetice, vaccinuri din subunităţi antigenice obţinute prin tehnica ADN recombinat, vaccinuri vii cu tulpini recombinate, peptide sintetice, vaccinuri idiotopice (imunizare activă cu anticorpi). Snt ridicate problemele legate de producerea şi introducerea în practică a noilor generaţii de vaccinuri.

A. Popescu — Perspectivele aplicării genetice în domeniul agriculturii. Agricultura viitorului, ca o consecinţă a diminuării surselor convenţionale de materii prime, a restrîngerii suprafeţelor agricole şi a dublării populaţiei Terrei în următorii 30 de ani, va cunoaşte o transformare radicală. Biotehnologiile moleculare vizează modificarea programată, destinată construirii de organisme cu caracteristici neîntîlnite în natură, prin reunirea sau recombinarea de caractere avantajoase, dispersate în cadrul varietăţilor unor specii sau în cadrul unor specii, uneori îndepărtate toxonomic.

C. Zarnea — Biohazardul. — Implicaţiile ecologice şi sociale ale tehnicilor de ingineria genelor. Utilizarea tehnicilor de inginerie a genelor pentru manipularea genetică a microorganismelor şi, în final, adaptarea lor la organismele superioare, inclusiv la om, a generat teama de obţinere a unor combinaţii noi sau neobişnuite de gene, care ar putea afecta negativ societatea omenească.

Au apărut ideile de biohazard, ecohazard, sociohazard şi altele, care sînt considerate de oponenţii ingineriei genetice ca instrumente ideale pentru scopuri rău voitoare, fie că este vorba de un război organizat, sabotaje, terorism, sau eliberări accidentale din laboratoare. În acest sens a apărut o legislaţie de protecţie — normele NIH (1976), care se respectă şi în prezent.

Sînt examinate implicaţiile ecologice ale ingineriei genelor şi cele etice ale aplicaţiilor ingineriei genetice în medicină unde opoziţia cea mai mare este legată de teama extinderii la om a unor tehnologii puse la punct pe animale.

G. Zarnea şi N. D. Topala — Biotehnologia şi societatea contemporană. Ştiinţele biologice ocupă o poziţie imediată în ansamblul general al ştiinţelor, determinată de faptul că în mai puţin de patru decenii, datorită unui dinamism rar întîlnit, au înregistrat, în acelaşi timp, o restructurare fundamentală a concepţiilor de bază şi o implicare total imprevizibilă în rezolvarea unor probleme cu deosebită importanţă. Un prim factor determinant al acestei evoluţii a fost reprezentat de utilizarea conceptelor fundamentale al echimiei şi fizicii, în încercarea de a explica proprietăţile şi performanţele organismelor vii, prin structura şi interrelaţiile funcţionale dintre moleculele care le constituie. Cel de-al doilea factor a fost reprezentat de progresul tehnic, care a asigurat creşterea puterii de rezoluţie a instrumentelor şi aparatelor, rafinarea tehnicilor de exploatare, utilizarea unor noi tehnici de cuantificare a activităţii sistemelor biologice.

Se prezintă particularităţlei biotehnologiei ca ştiinţă, conceptul modern de biotehnologie, impactul asupra societăţii contemporane şi aplicaţiile în diverse sectoare economice.

Lucrarea, în ansamblu, se adresează specialiştilor care activează în cercetarea biochimică, medicină, agricultură, zootehnie şi domeniile înrudite, dar este utilă şi celor care doresc să se iniţieze într-un domeniu major al ştiinţei ca biotehnologiile.

C. - A. COCIAŞU

CORNELIU-ANTON COCIAŞU
MIHAI COROBEA

Perspectivele obţinerii acetilenei din cărbuni
Aspecte conjuncturale. II

C.Z.: 662.766:547.314.2

Se descriu metodele de obţinere a acetilenei direct din cărbuni prin procedee plasmochimice şi prin procedeul Benson, pornind de la cărbuni prin gazeificare la metan. Sînt prezentate, comparativ, date legate de obţinerea acetilenei din cărbuni prin diferite procedee şi aspectele economice ale fabricării unor produse de mare tonaj. Calculele prezentate arată, că în unele cazuri, acetilena poate deveni competitivă cu etena.

The methods of the manufacturing of acetylene directly from coal by plasmochemical means and by the Benson process, starting from coal by gasification to methane are studied. The data regarding the obtaining of acetylene from coal by different methods and the economic aspects of producing large quantities of products are comparatively presented. The calculations show that, in certain cases, the acetylene may compete with the olefiant gas.

Описаны методы непосредственного получения ацетилена из углей при помощи плазмохимических методов и методом Бенсона, исходя из углей путём газификации с получением метана. Представляются сравнительно данные, связанные с получением ацетилена из углей различными методами, как и экономические аспекты производства некоторых многотоннажных продуктов. Представленные расчёты показывают, что в некоторых случаях ацетилен может оказаться способным конкурировать с этеном.

În prima parte a lucrării [1] s-au prezentat unele aspecte tehnologice privind obţinerea acetilenei din cărbuni prin intermediul carbidului, care reprezintă primul procedeu realizat industrial pe această filieră. Procedeul a fost perfecţionat continuu, în scopul reducerii consumurilor globale de energie pe tona de acetilenă, diversificarea materiei prime (în special cărbunii).

În această parte a lucrării, se descriu alte procedee de obţinere a acetilenei din cărbuni, care au perspective de dezvoltare în viitor.

Obţinerea acetilenei din cărbuni prin procedee plasmochimice

Obţinerea acetilenei din cărbuni prin procedeele plasmochimice reprezintă o combinaţie a procedeului cu arc electric de fabricare a acetilenei petrochimice şi a aplicării tehnicii cu plasmă. În cadrul cercetărilor, s-a observat că prin pulverizarea prafului de cărbune într-un jet cald de hidrogen la temperatura de 1 240°C rezultă, ca produs principal, acetilena:

$$2\,C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = +250 \text{ kJ/mol}$$

cu un consum teoretic de 2,20 kWh/kg de acetilenă.

S-a experimentat o metodă de obţinere a acetilenei din cărbuni printr-un procedeu gen arc electric. Rezultatele satisfăcătoare obţinute au determinat fundamentarea unei variante tehnologice de obţinere a acetilenei din cărbuni. Cercetări în acest domeniu au fost întreprinse şi dezvoltate de firme cu experienţă în domeniul obţinerii acetilenei prin procedeul electrocracării, via materii prime petrochimice, ca Knapsak Griesheim, aparţinînd firmei Hoechst AG, Hüls, Westinghouse Corporation, Space Systems Division, Avco Corporation etc.

În procedeul firmei Avco Corporation, studiat încă din anul 1950, se obţine acetilenă şi etenă din cărbune, folosind un reactor (plasmotron) cu plasmă de hidrogen a cărei schemă de principiu se prezintă în figura 1. În anul 1980, procedeul a fost perfecţionat şi s-a realizat o instalaţie experimentală cu o putere instalată de 1 MW şi cu o capacitate de 450 kg cărbuni/h. Schema pe faze privind obţinerea acetilenei din cărbuni, după procedeul Avco, se prezintă în figura 2. Principalele caracteristici ale reactorului cu plasmă al firmei Avco sînt: temperatura în zona de reacţie

Partea I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, 1989, nr. 1, p. 9.

Chim. CORNELIU – ANTON COCIAŞU, Ministerul Industriei Chimice şi Petrochimice.
Ing. MIHAI COROBEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Industria Chimică — Bucureşti.

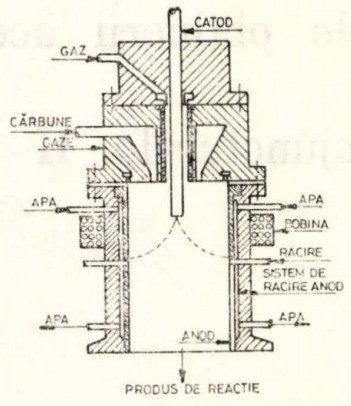


Fig. 1. Schema tehnologică de principiu a unui reactor pentru obținerea acetilenei din cărbuni, prin procedeul cu plasmă.

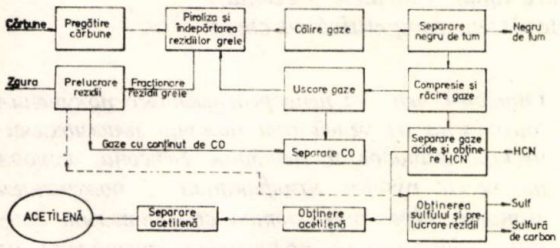


Fig. 2. Schema de principiu a procedeului de obținere a acetilenei prin piroliza în plasmă a cărbunilor după procedeul AVCO.

de circa 2 000°C; presiunea 0,5 atm; timpul de staționare în zona de reacție 0,1 μs; timpul de staționare în reactor pînă la răcirea bruscă a gazelor 8 μs; randamentul 1 kg acetilenă / 3,3 kg cărbune (cu un conținut de 2% umiditate); consumul specific de energie 9,27 kWh/1 kg acetilenă (în care se include și apa de răcire a reactorului), dar exclusiv consumurile pentru purificarea acetilenei. Materia primă utilizată este constituită din cărbuni bituminoși cu un procent ridicat de substanțe volatile. Reacția globală a procesului este:

$$\underset{\text{cărbune}}{(C-H)} + (H_2 + CH_4 + C_2H_4 + C_2H_5) \longrightarrow C_2H_2 + \underset{\text{reciclu}}{H_2} + \ldots$$

În cazul prelucrării unor cărbuni cu conținut ridicat de produse volatile, randamentul în acetilenă poate ajunge la 35% din materia primă. Ca produse secundare, rezultă 10% negru de fum și 0,2% acid cianhidric (raportate la materia primă). Din procesul de piroliză în plasmă, mai rezultă și hidrogen a cărui concentrație în gazul de sinteză depinde de vîrsta cărbunilor folosiți ca materie primă (de procente de substanțe volatile).

Reactorul cu plasmă funcționează la presiune scăzută, cu o intensitate mică a curentului electric de 500—2 000 A și cu o viteză de alimentare cu cărbune de 6,25 kg/min.

În R.F.G., țară cu rezerve mari de cărbuni, se acordă atenție deosebită obținerii acetilenei din cărbuni. În această țară, se fac cercetări intense pentru realizarea directă a acetilenei în plasmă de hidrogen, concomitent cu modernizarea și perfecționarea procedeului din carbid.

Firma Hüls a început cercetările de piroliză în plasmă de hidrogen a cărbunelui în anul 1979, iar în ultimul timp a efectuat testări ale acestui procedeu în instalații de 80 și 500 kW. În urma acestor experimentări, s-au determinat parametrii de lucru, care au permis optimizarea procedeului. Astfel, s-a stabilit că transformarea particulelor de cărbune în acetilenă trebuie să se producă într-un interval de timp foarte rapid. O mare importanță o are presiunea, deoarece, prin scăderea acesteia, crește randamentul de formare a acetilenei. În procedeul firmei Hüls, piroliza cărbunelui în plasmă constă în următoarele faze (fig. 3): cărbunele uscat și măcinat mărunt se introduce în zona de reacție la temperatura de 2 000 K, unde substanțele volatile din acesta sînt cracate la acetilenă, după care amestecul de gaze și cărbune netransformat se călește cu apă. După separarea componentelor solide, gazul se răcește și se purifică prin mai multe trepte de purificare. Acetilena separată reprezintă circa 28% din masa organică a carbonului și are un consum de energie electrică de 14 kWh/kg acetilenă [2].

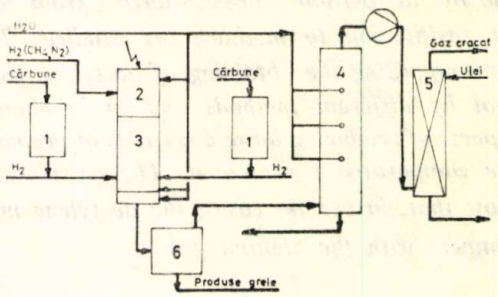


Fig. 3. Schema de principiu a instalației de obținere a acetilenei prin piroliza în plasmă a cărbunilor după procedeul Hüls:

1 — preparare cărbune; *2* — generator de plasmă; *3* — reactor; *4* — coloană răcire gaze; *5* — coloană spălare ulei: *6* — scruber separare gaze.

După unele date [3, 4] firma Bergbau Forschung GmbH din R.F.G. experimentează obținerea acetilenei din cărbune într-o instalație de 30 kW cu arc electric, care poate fi alimentat atît cu hidrocarburi în fază lichidă și gazoasă, cît și cu cărbune cu o granulație între 5—100 μm.

În R.D.G., de asemenea, se desfășoară cercetări pentru obținerea acetilenei din cărbuni, prin piroliza în plasmă de oxigen a cărbunilor bruni cu conținut redus de oxigen (bituminoși și bogați în hidrocarburi). Gazul care se obține are un conținut mare de acetilenă, alături de etenă și metan [5].

Obținerea acetilenei prin procedeul Benson via gazeificare cărbuni

În S.U.A., se acordă, de asemenea, o mare atenție descoperirii de noi surse și metode pentru obținerea acetilenei în condiții eficiente. Astfel, la Institutul de Cercetări pentru Hidrocarburi de pe lîngă Universitatea din sudul Californiei, Los Angeles, Benson [6—8] a elaborat un procedeu economic de obținere concomitentă a acetilenei și etenei din metan.

S-a utilizat un reactor cu puls, care este un sistem ce permite atingerea, într-un timp extrem de scurt, a timpului de staționare, cu debite mici de materii prime. Prin utilizarea unor metode sofisticate de lucru și de analiză, s-au obținut parametrii de lucru, într-un timp relativ scurt.

Procedeul Benson constă în reacția metanului cu clorul la temperatura de 1 530°C și un timp de staționare de 10—80 μs. Într-o primă fază a reacției, se formează clorură de metil, care, la temperatura ridicată de lucru, se descompune, printr-un mecanism radicalic, în acetilenă și etenă. Ca produse secundare, se formează hidrogen, arene (benzen, toluen, xileni) în proporție de 2—3%, hidrogen sulfurat (sulful din materia primă) și o cantitate mică de produși cloruranți. Conversia metanului în produse finite este de 70—75% [6]. Dacă se mărește raportul metan/clor, crește cantitatea de etenă, în defavoarea acetilenei [7]. În figura 4, se prezintă schema reactorului cu puls utilizat la Institutul de Cercetări pentru Hidrocarburi. Amestecul de alimentare se introduce într-un vas care permite curgerea printr-un reactor de capacitate mică plasat într-un cuptor electric încălzit la intensitate mare. Pulsul de alimentare se încălzește foarte rapid la temperatura de reacție dorită și, apoi, se răcește brusc la ieșirea din cuptor. Se prelevează probe din produsul de reacție, care se analizează gaz-cromatografic [9].

Toate reacțiile cinetice generale sînt reprezentate sub formă de ecuații diferențiale și sînt rezolvate cu ajutorul unui calculator. Acest mod de lucru este similar cu sistemul KTI-SPIRO, care permite prevederea unui larg domeniu de rezultate, care au fost confirmate, mai tîrziu, prin datele experimentale.

Datele obținute în laborator au fost suficiente pentru stabilirea fezabilității procedeului Benson. Pentru aplicarea procedeului în condiții industriale, s-a înființat firma specializată Libert Silicon International (LSI). S-au elaborat mai multe variante de valorificare industrială a procedeului Benson. Astfel, în laboratoarele firmei Batelle Northwest, în colaborare cu Kinetics Tehnology International (KTI), s-a transpus procedeul Benson la scară pilot. Schema instalației pilot se redă în figura 5. În instalația pilot, reacțiile au loc într-un reactor tubular, echipat cu un sistem de răcire bruscă,

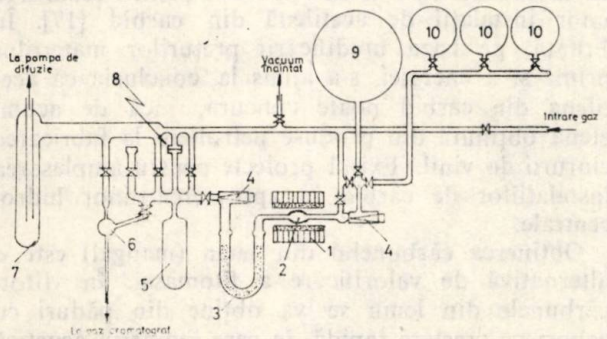


Fig. 4. Schema instalației de laborator cu reactor cu puls de obținere a acetilenei după procedeul BENSON:
1 — cuptor; *2* — reactor cu cuarț; *3* — trapă cu umplutură de vată de cuarț; *4* — ventil cu ac pyrex-teflon; *5* — agitator magnetic; *6* — trapă de culegere a produsului; *7* — trapă cu azot lichid; *8* — traductor de presiune diferențială; *9* — amestec de gaz reactant; *10* — rezervoare cu gaz reactant.

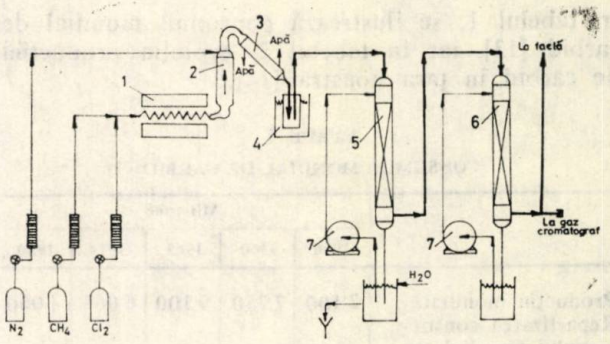


Fig. 5. Schema instalației pilot a procedeului Benson de obținere a acetilenei aplicat la Betelle Northwest Laboratories:
1 — cuptor de preîncălzire: *2* — reactor; *3* — răcitor; *4* — baie de răcire cu gheață: *5* — absorber pentru acid clorhidric, *6* — scruber de spălare cu hidroxid de sodiu; *7* — pompe de recirculare.

asemănător cu cel folosit la fabricarea etenei prin cracarea etanului (procedeul TLE). Principalele probleme ce apar la acest procedeu sînt: separarea acetilenei și etenei de acidul clorhidric; recuperarea și recircularea clorului în condiții economice și realizarea tehnică a unor utilaje speciale, rezistente la medii puternic corosive.

Aspecte economice

În prima parte a lucrării [1], s-au prezentat unele îmbunătățiri aduse procedeului convențional de obținere a carbidului. Cu toate acestea, fabricarea acetilenei prin hidratarea carbidului a rămas cu un consum relativ ridicat de energie electrică, de 9 000—12 000 kWh/t de acetilenă și cu un volum ridicat de muncă. Principalele dificultăți și cheltuieli legate de fabricarea carbidului și, implicit, a acetilenei se referă la aprovizionarea cu materii prime — cocs și calcar de calitate. Eficiența prelucrării calcarului din mai multe cariere de mare capacitate depinde substanțial de potențialul de a transporta această materie primă de la distanțe mari, cu cheltuielile corespunzătoare. Situația menționată a constituit un argument serios în favoarea unor procedee mai ieftine de obținere a acetilenei din materii prime accesibile și ieftine. Odată cu dezvoltarea prelucrării petrolului și a gazelor naturale, în toate țările industrializate s-a trecut, în perioada 1950—1970, la obținerea acetilenei din gaze naturale, sau din unele fracțiuni separate de la prelucrarea petrolului prin procedee de contact sau regenerative, termooxidative sau autoterme și cu arc electric [10—12]. Apariția și răspîndirea procedeelor petrochimice de obținere a acetilenei au dus, în unele țări, la declinul producției de carbid. Astfel, în perioada 1960—1980, producția de carbid a scăzut cu 20%, respectiv, de la 10,9 la 9 mil. t/an [2]. În R.F.G., producția de carbid s-a redus de peste trei ori, de la 1,1 la 0,32 mil. t/an. Scăderea producției de cianamidă de calciu ca fertilizant și înlocuirea diciandiamidei de calciu cu uree la fabricarea melaminei au contribuit, de asemenea, la diminuarea, în unele țări, a producției de carbid. În industria metalurgică, utilizarea carbidului pentru desulfurarea fontei a crescut pînă în anul 1974, după care a intrat în declin.

În tabelul 1, se ilustrează consumul mondial de carbid [13], iar în tabelul 2, evoluţia producţiei de carbid în ţara noastră [14].

Tabelul 1

CONSUMUL MONDIAL DE CARBID

	Mii tone				
	1936	1960	1965	1974	1980
Producţia mondială	2 100	7 750	9 100	6 064	4 000
Repartizarea consumului mondial pe domenii, %:					
— fabricare produse organice	15	60	65	55	60
— fabricarea cianamidei de calciu	50	18	15	10	8
— ca gaz la elaborarea şarjelor de metal în metalurgie şi construcţiile de maşini etc.	35	22	20	35	32

Tabelul 2

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE CARBID ÎN ECHIVALENT 260 l ACETILENA/kg, ÎN R. S. ROMÂNIA

Mii tone

1938	1950	1965	1975	1980	1985
6*	13*	123	321	279	187

* Tone efective

În perioada 1950—1960, s-au construit cuptoare de carbid cu capacităţi de 40 MW, dar în S.U.A. nu s-au mai dezvoltat capacităţi noi din anul 1955, în Anglia din 1960, în R.F.G. din 1961 şi în Franţa din 1963.

În anul 1976, obţinerea acetilenei din carbid în ţările din Europa de vest, în condiţiile escaladării preţului petrolului şi ale reducerii considerabile a preţului de cost al energiei electrice, nu a devenit competitivă cu alchenele, în obţinerea de produse de mare tonaj. Totuşi, obţinerea acetilenei din carbid poate deveni competitivă, în funcţie de creşterea preţului hidrocarburilor [2, 15].

În prezent, mulţi specialişti consideră că acetilena din carbid poate deveni, din nou, o materie primă convenabilă pentru obţinerea clorurii — şi a acetatului de vinil, a aldehidei acetice, a nitrilului acrilic, a butadienei etc. După un studiu întocmit de Institutul Francez al Petrolului, în perspectiva creşterii preţului petrolului cu 12% şi a preţului energiei electrice cu 0,05 FF/kWh, acetilena poate concura cu etena, după cum se arată în figura 6.

Deşi preţul petrolului din ţările OPEC a scăzut, prognozele arată că, în viitor, se va manifesta o nouă tendinţă de creştere a preţurilor, ca urmare a reducerii resurselor şi a cheltuielilor mari pentru recuperările secundare.

În condiţiile creşterii preţului materiilor prime petrochimice, obţinerea clorurii de vinil din acetilenă pe bază de carbid va deveni mai economică

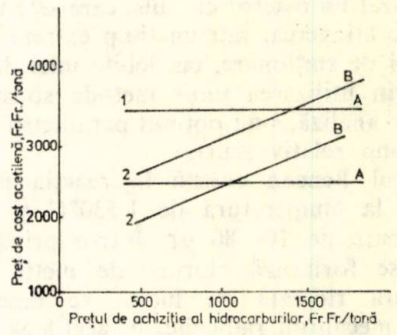


Fig. 6. Cheltuielile de fabricaţie a acetilenei obţinute prin diferite procedee în funcţie de preţul de achiziţie al hidrocarburilor folosite ca materie primă şi al energiei electrice. *A* — procedeul din carbid; *B* — procedeul prin electrocracare; *1* — costul energiei electrice 0,13 FF/kWh; *2* — costul energiei electrice 0,05 FF/kWh.

decît din etenă, deoarece investiţiile sînt mai reduse. Astfel, firma japoneză Danki Kogaku are un proiect pentru obţinerea clorurii de vinil din acetilenă obţinută din carbid, iar în R.P.D. Coreană şi R. P. Chineză, din aceleaşi materii prime, se fabrică, în principal, fibre şi fire din alcool polivinilic, înlocuitoare de bumbac.

În ultimii ani, s-a manifestat, din nou, tendinţa de a se relansa extinderea producţiei de acetilenă din carbid. Astfel, în R.D.G. s-a trecut la recondiţionarea şi modernizarea instalaţiilor de fabricare a acetilenei din carbid iar în Africa de Sud, la Sasolsburg, instalaţia de obţinere a acetilenei din carbid şi de purificare face parte integrantă din uzina de profil — policlorura de vinil cu o capacitate de 170 000 t/an. Tot în Africa de Sud la Newcastle, există un complex de acetilenă din carbid, care, de la sfîrşitul anului 1982, alimentează o instalaţie de izopren, monomer pentru fabricarea cauciucului sintetic 1,4-*cis*-poliizoprenic. Carbidul se obţine din antracit calcinat şi var într-un cuptor de 50 MW, construit de firma Uhde din R.F.G. pentru Sentrachem, din care se obţin 36 000 t/an acetilenă pură. Instalaţia este prevăzută cu recircularea varului, respectiv, calcinarea hidroxidului de calciu şi purificarea gazului de cuptor, pentru utilizarea în continuare. Pentru protecţia mediului ambiant, au fost prevăzute mijloace moderne de protecţie şi siguranţă, care duc la o funcţionare sigură şi economică [10, 17].

Japonia, care este practic lipsită de surse proprii de hidrocarburi, a lansat proiecte pentru realizarea unor instalaţii de acetilenă din carbid [17]. În Franţa, pe baza modificării preţurilor materiilor prime şi a energiei, s-a ajuns la concluzia că acetilena din carbid poate concura, încă de acum, etena obţinută din produse petroliere la fabricarea clorurii de vinil. Există proiecte pentru amplasarea instalaţiilor de carbid în apropierea unor hidrocentrale.

Obţinerea cărbunelui din lemn (mangal) este o alternativă de valorificare a fitomasei. În viitor, cărbunele din lemn se va obţine din păduri cu arbori cu creştere rapidă, în care ingineria genetică îşi va spune cuvîntul. S-a calculat că o instalaţie de 200 000 t/an clorură de vinil poate deveni rentabilă prin utilizarea cărbunelui din lemn. Clorura de vinil poate fi transportată din America

de Sud, unde ar exista astfel de instalaţii, la centrele consumatoare. Pentru a obţine cantitatea de clorură de vinil menţionată, sînt necesare 94 000 t/an acetilenă din 200 000 t/an carbid. Investiţiile pentru realizarea acestor instalaţii, fără infrastructură, s-au estimat la 182 mil. dolari. Ca preţ pentru energia electrică s-a luat 3,5 Pf/kWh pentru aproape tot anul. Preţul cărbunelui din lemn, în primii cinci ani de activitate, a fost de 80 DM/t. În aceste condiţii, cheltuielile nete calculate pentru o tonă de clorură de vinil, referitoare la impozite, beneficii şi transport, se ridică la 620 DM. Într-un calcul al rentabilităţii se arată că cheltuielile de fabricaţie scad la 510 DM/t de clorură de vinil, cînd preţul energiei electrice, pe timp de ploaie, se calculează pe jumătate. Pe de altă parte cheltuielile de fabricaţie cresc la circa 700 DM/t, cînd, după trecerea celor cinci ani, preţul cărbunelui din lemn se dublează. Preţul cărbunelui de lemn era, pe piaţă în anii'80, de peste 1 000 DM/t. Acest exemplu arată că fabricarea clorurii de vinil din acetilenă via carbid, în condiţiile locale din America de Sud este, din punct de vedere economic, logică, dacă se dispune de capitalul necesar şi se rezolvă problemele de infrastructură [16]. Acelaşi lucru este valabil şi pentru alte zone geografice, unde se dispune de biomasă lemnoasă şi de calcar.

Trebuie arătat că, în condiţiile din R.F.G., procedeul de obţinere a acetilenei, via carbid, mai ales varianta cu oxigen (procedeul BASF) apare destul de rentabil, din punctul de vedere al consumului şi al cheltuielilor, deşi, în comparaţie cu procedeul de piroliză în plasmă a cărbunelui, procedeul convenţional presupune un consum mare de manoperă, necesitînd, totodată, investiţii în valoare de aproape două ori mai mari [2].

O cale de a rentabiliza obţinerea carbidului şi, implicit, a acetilenei este valorificarea tehnologică a gazului de cuptor, coprodus, bogat în monoxid de carbon la produse chimice, mai ales dacă există o sursă de hidrogen, şi a energiilor secundare din masa de reacţie [18—25].

Cel mai mare producător şi exportator de cuptoare de carbid, între 30—50 MW, a fost firma norvegiană Elektrokemisk (ELKEM). Firma Demag (R.F.G.) a construit un cuptor de carbid de mare capacitate, cu o putere instalată de 69 MW. Singurul cuptor cu închidere circulară construit de firma Demag se află la Pisteritz, în R.D.G. Un cuptor cu închidere rectangulară funcţionează la Combinatul Chimic Buna din R.D.G. şi altul la Chorzow în R.P.P. [13]. În ţara noastră, funcţionează cuptoare de carbid cu închidere rectangulară, la Combinatul Chimic Tîrnăveni.

Fabricarea acetilenei direct din cărbuni reprezintă o tehnologie promiţătoare. Variantele tehnologice ale procesului plasmochimic diferă de la firmă la firmă, deosebindu-se în esenţă după tipul materiei prime utilizate, agentul de transfer termic (plasma) care în majoritatea cazurilor este hidrogenul, parametrii de lucru; compoziţia coproduselor şi a instalaţiilor de separare, tehnologiile de valorificare a coproduselor şi a instalaţiilor de separare şi concentrare.

Procedeele plasmochimice sînt încă în fază incipientă de cercetare şi experimentare. În literatura de specialitate, sînt prezentate mai multe brevete şi foarte puţine date referitoare la tehnologii [17].

Firma Avco, în scopul optimizării timpului de reacţie, a capacităţii instalaţiei şi a regimului de răcire bruscă a pirogazului, a elaborat un model matematic, care, de fapt, reprezintă un nou proces de obţinere a acetilenei din cărbuni în plasmă de hidrogen. Indicatorii tehnico-economici ai acestui nou proces au fost calculaţi pentru condiţiile din S.U.A. de la mijlocul anilor '80. În calcul s-a luat, ca model de referinţă, o instalaţie cu o capacitate de 136 000 t/an acetilenă, care asigură materia primă pentru o instalaţie de clorură de vinil cu o capacitate de 300 000 t/an. Investiţiile de capital estimate pentru construirea instalaţiei de piroliză în plasmă a cărbunelui au fost de 129,2 mil. dolari. Peste 23% din aceste cheltuieli au fost alocate pentru fazele de compresie şi răcire a pirogazului; circa 21% pentru echipamentele energetice, inclusiv pentru asigurarea capacităţii plasmotronului. În tabelul 3, se vede structura investiţiei necesare fabricării acetilenei prin piroliza în plasmă a cărbunelui. Se urmăreşte, în continuare, perfecţionarea fazelor enumerate, în vederea reducerii cheltuielilor. Cheltuielile totale pentru fabricarea a 130 000 t/an acetilenă au fost de 62 mil. dolari, dar scăzînd preţul produselor colaterale separate, ca materii prime, valoarea se reduce la 29 mil. dolari. În structura cheltuielilor pentru obţinerea acetilenei, ponderea principală (peste 50%) o deţine costul energiei electrice. Pentru reducerea drastică a acestor cheltuieli, este necesar să se construiască echipamente energetice mai perfecţionate. Cheltuielile de producţie se pot reduce, de asemenea, prin valorificarea produselor colaterale ca, de exemplu, negrul de fum, acidul cianhidric, zgura, gazele etc, care sînt materii prime valoroase. În acest caz, preţul de cost al acetilenei se reduce de

Tabelul 3

STRUCTURA INVESTIŢIEI NECESARE FABRICĂRII ACETILENEI PRIN PIROLIZA ÎN PLASMĂ A CĂRBUNILOR

Investiţia privind stadiul producerii acetilenei	Cota parte din investiţie, %
Pregătire cărbune	4,1
Piroliza	2,9
Călirea pirogazului şi îndepărtarea negrului de fum	3,7
Comprimarea şi răcirea gazului	23,4
Separarea gazelor acide şi a acidului cianhidric	3,9
Separarea şi purificarea acetilenei	16,1
Uscarea gazului rezidual	7,0
Prelucrarea reziduurilor solide	1,6
Obţinerea aburului şi sistemului de apă de răcire	6,8
Utilaje energetice	22,5
Pregătirea platformei, organizare de şantier şi protecţia muncii	8,0
Total	100,0

Tabelul 4

STRUCTURA COSTURILOR DE FABRICAȚIE A UNEI TONE DE ACETILENĂ PRIN PIROLIZA ÎN PLASMĂ A CĂRBUNILOR*

Denumire	Costuri	
	dol./t	% din total
Cărbune 500 000 t/an	80	17,9
Electrozi și chimicale	20	2,9
Energie electrică	220	49,0
Abur	60	13,8
Salarii personal de producție	27	5,8
Amortizări	13	2,7
Impozite și asigurări (27% din investiții)	20	4,4
Salarii personal administrativ	20	3,5
Total	460	100,0
Valoarea produselor secundare recuperate drept:		
— combustibil	40	
— materii prime în industria chimică	220	
Costuri acetilenă corelat cu recuperarea produselor secundare drept:		
— combustibil	420	
— materii prime în industria chimică	240	

* prețul cărbunelui cu conținut mare de sulf — 22 dol./t; prețul energiei electrice — 2,3 cenți/kWh; instalația se presupune a fi amplasată la locul de exploatare a cărbunilor.

aproape două ori, după cum se poate vedea în tabelul 4. Pe baza rezultatelor obținute, s-a comparat fabricarea acetilenei și a etenei la fabricarea clorurii de vinil. Datele sînt ilustrate în tabelul 5. Potrivit calculelor, în cazul folosirii ca materie primă a acetilenei obținute prin piroliza în plasmă a cărbunelui, prețul de cost al clorurii de vinil este cu 29% mai scăzut comparativ cu obținerea ei din etenă. În perspectivă, în cazul creșterii, în continuare, a prețului etenei obținute din produse petroliere sau gaze naturale, eficiența obținerii clorurii de vinil din acetilenă poate să crească (prețul de cost al clorurii de vinil din acetilenă, calculat la valoarea din anul 1985, era cu 34% mai mic decît în cazul folosirii etenei) [2]. După o analiză mai veche a lui Dravo Corporations, Blow-Knox Chemical Plants Div., procedeul Avco se apropie, ca valori, de limita procedeului de

Tabelul 5

COMPARAREA PRINCIPALILOR INDICATORI TEHNICO-ECONOMICI PENTRU FABRICAREA CLORURII DE VINIL DIN ETENĂ ȘI ACETILENĂ PRIN PIROLIZA ÎN PLASMĂ A CĂRBUNELUI. INSTALAȚIA ETALON ARE O CAPACITATE DE 300 000 t/an

Denumirea	Procedeul de fabricare a clorurii de vinil	
	din etenă	din acetilenă
Investiții totale, mil. dolari	132,0	105,0
Costul fabricației, mil. dol./an	140,4	98,0*
		125,0
din care: materia primă	120,0	84,1*
		111,7
Costul unei tone de clorură de vinil, dol./t		
— în prețuri 1980	450,0	320,0*
		400,0
— în prețuri 1985**	580,0	382,0*
		462,0

* la numărător sînt trecute coprodusele care se pot chimiza, iar la numitor coprodusele care se pot utiliza drept combustibil; ** prețul etilenei 72 cenți/kg: acetilena 44 cenți/kg, ca materii prime care se pot chimiza și 62 cenți/kg cînd se utilizează drept combustibil.

obținere a acetilenei prin oxidarea parțială a naftei, sau prin procedeul Wulff [26].

După estimările firmei Hüls, pentru punerea în valoare a procedeului de obținere a acetilenei din cărbuni cu ajutorul plasmei sînt necesare investiții de capital relativ mici, ceea ce asigură posibilitatea obținerii eficiente a acestui produs, chiar și în instalații de mică capacitate.

În tabelul 6, sînt ilustrate principalele consumuri și cheltuieli pentru obținerea nemijlocită a acetilenei din cărbuni prin piroliza în plasmă, prin gazeificarea după procedeul Lurgi, urmată de piroliza metanului rezultat după procedeul BASF, și din variantele cunoscute prin electrocracare și arderea parțială a metanului cu oxigen [2]. Se vede că procedeul de obținere a acetilenei din cărbune se caracterizează printr-o selectivitate mai mare și un consum mai redus de materii prime și prin cheltuieli de manoperă mai mici, comparativ cu procedeele de obținere a etenei și propenei din

Tabelul 6

SITUAȚIA COMPARATIVĂ A PRINCIPALILOR INDICATORI TEHNICO-ECONOMICI PENTRU OBȚINEREA UNEI TONE DE ACETILENĂ DIN CĂRBUNI, ÎN R.F.G. ÎN ANUL 1982, DM/t

Denumire indicator	Din carbid		Piroliza în plasmă a cărbunelui	Gazeificarea cărbunelui după procedeul Lurgi și piroliza după procedeul BASF
	procedeul electrotermic	procedeul autotermic (BASF)		
Materie primă	947	1 268	857	3 856
Utilități	930	1 360	1 174	288
Amortizări	306	396	178	1 532
Salarii	140	128	50	109
Produse secundare recuperabile	—101	—1 624	—360	—3 526
Total	2 222	1 537	1 899	2 259

cărbuni. Dacă se are în vedere faptul că rezervele de cărbuni sînt destul de mari şi după anul 2000, acest procedeu deschide calea spre folosirea largă a metodei, deja cunoscute, cu carbid şi a unor tehnologii noi, cum este cea cu plasmă. Perspectivele obţinerii acetilenei sînt determinate, în măsură considerabilă, de succesele industriei în realizarea de noi tehnologii de prelucrare a cărbunilor cu ajutorul plasmei la temperaturi joase.

Potrivit analizelor efectuate de firma LSI, procedeul Benson poate concura cu succes piroliza benzinei pentru fabricarea acetilenei şi a etenei, în primul rînd acolo unde există gaze naturale ieftine (Canada, Alaska, Orientul Apropiat, America de Sud, Asia de Sud, U.R.S.S. etc.). Prin procedeul Benson se obţine, concomitent, acetilenă şi etenă, ceea ce permite fabricarea acetatului — şi clorurii de vinil din metan. Deşi procedeul a fost elaborat pentru obţinerea celor două hidrocarburi direct din gaze naturale, fabricarea metanului prin gazeificarea cărbunilor, ca materie primă, rămîne o alternativă în ţările care dispun de cărbuni dar nu au rezerve de gaze naturale sau în alternativa epuizării hidrocarburilor. Potrivit unor estimări, indicatorii economici ai acestui procedeu pot fi îmbunătăţiţi în mod substanţial, între 25—40% [2, 9], competitiv cu cracarea etanului, cînd diferenţa între metan şi etan este de 1—2 dolari / mil. BTU. Procedeul este avantajos atunci cînd instalaţia este amplasată pe o platformă unde se află o instalaţie de electroliză a clorurii de sodiu capabilă să furnizeze clorul pentru reacţia cu metanul.

Se speră că, pînă la sfîrşitul acestui deceniu, se va putea obţine acetilenă şi etenă în condiţii mult mai avantajoase decît din produse petroliere [6].

Concluzii

În condiţiile actualei strategii de utilizare a surselor disponibile de materii prime şi energii primare, mulţi specialişti reconsideră acetilena ca materie primă, deoarece se poate obţine prin procedee convenţionale modernizate, via carbid, din materii prime disponibile — cărbuni şi calcar sau reînnoibile ca biomasă (mangal).

Deşi nu este atît de versatilă ca etena, acetilena, datorită triplei legături foarte reactive, poate da, prin simpla adiţie, produse de mare tonaj ca acetatul — şi clorura de vinil, acrilonitrilul etc., monomeri de bază pentru obţinerea unor homo- şi copolimeri sau prin condensare cu formaldehida formează 1,4-butandiolul etc.

Procesele de sinteză ai derivaţilor acetilenei decurg la parametri tehnologici moderaţi (temperatură, presiune) cu catalizatori de metale comune.

În general, numărul fazelor de separare a produselor utile sînt mai reduse decît în cazul utilizării altor materii prime, ceea ce are ca efect investiţii mai reduse pe ansamblu.

Obţinerea acetilenei direct din cărbuni reprezintă o variantă atractivă, mai ales în ţările care nu dispun de hidrocarburi, dar au rezerve de cărbuni. De asemenea, se pot transforma cărbunii în metan prin gazeificare, de exemplu, prin procedeul Lurgi la presiuni înalte şi acesta să se convertească în acetilenă prin una din metodele convenţionale sau prin procedeul Benson.

Prin recuperarea, chimizarea şi utilizarea tuturor coproduselor rezultate de la obţinerea acetilenei din cărbuni prin diverse procedee este posibil să se înlăture poluarea mediului înconjurător şi să se reducă preţul acetilenei, în limite rezonabile, care să o facă competitivă cu preţul altor hidrocarburi.

În prezent, se desfăşoară cercetări pentru modernizarea instalaţiilor existente de acetilenă, via carbid, şi de obţinere a acestei materii prime prin procedee neconvenţionale, direct din cărbuni.

Şi în ţara noastră se modernizează instalaţiile de carbid de la Combinatul Chimic Tîrnăveni, prin introducerea de electrozi cavi, reducerea consumurilor de materii prime şi energie, chimizarea coproduselor etc. [26, 27].

Bibliografie

1 COCIAŞU C. A. şi COROBEA, M. Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 1, 1989, p. 9.
2. PONOMAREVA, V. T. şi ROBKINA, A. L. Khim. Prom. za Rubejom, nr. 3, 1986, p. 42.
3. BITTNER, D., BAUMANN, H., PEUCKERT, C., KLEIN, J. şi JUNTGEN, H., Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie (R.F.G.), **34**, nr. 6, 1981, p. 237.
4. PEUCKERT, C., BAUMANN, H., BITTNER, D., KLEIN, J. şi JUNTGEN, H., Brevet R.F.G., 2592519, 1979.
5. BEHLKE, H., DROST, H. şi SPANGENBERG, H. J., Brevet R.D.G. nr. 144533, 1980.
6. * * * Europ. Chem. News. **40**, nr. 1018, 1982.
7. * * * Europ. Chem. News. **41**, nr. 1008, 1983, p. 4.
8. * * * Inform. Chim. nr. 223, 1982, p. 125.
9. MINET, R. G. şi KIM, J. KTI, Summer, p. 22.
10. MUSCA, E. Fabricarea acetilenei din metan. Sinteză documentară. Centrul de Documentare al Industriei Chimice şi Petroliere, Bucureşti, 1971.
11. VINTU, V.. „Tehnologie petrochimică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
12. PĂRĂUŞANU, V., COROBEA, M. şi MUSCA, G., „Economia hidrocarburilor, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
13. * * * Prospects for Development of Carbochemistry in the ECE region, United Nations, Economic and Social Council. Economic Commision for Europe. Chemical Committe. 22 July 1981.
14. * * * Anuarul Statistic al R.S.R. 1986, Direcţia Generală de Statistică, Bucureşti, 1986.
15. BELEAVSKI, V. Himia i Industria (R.P.B.), **49**, nr. 7. 1977, p. 130.
16. EISENÄCKER, K.. Chem. Ind. **35**, nr. 8, 1982, p. 435.
17. * * * IITPIC — Studiu privind actualizarea situaţiei acetilenei pe plan mondial din cadrul lucrării „Acetilena din cărbuni", 1986.
18. COCIAŞU, C. A., FĂGĂRĂŞANU, C. şi COROBEA, M., Posibilităţi de valorificare a monoxidului de carbon şi a hidrogenului rezidual. Congresul Naţional de Chimie. Bucureşti, sept. 1978.
19. COCIAŞU, C. A. şi HALUNGA, E., Sinteze moderne cu monoxid de carbon. Al II-lea Congres Naţional de Chimie, sept. 1981.
20. COMĂNEANU, C. şi COCIAŞU, C., Valorificarea subproduselor din industria chimică, situaţia actuală şi perspective. Al doilea simpozion tehnico-ştiinţific „Valorificarea materialelor refolosibile din industria chimică", Institutul Politehnic Iaşi, sept. 1982.
21. COCIAŞU, C. A., WEIDENBÄCHER, E. şi FĂGĂRĂŞAN, C., Sinteze moderne de acid formic. A VIII-a Sesiune de Comunicări Ştiinţifică a Centrului de Cercetări Rîmnicu—Vîlcea, oct. 1982.
22. COCIAŞU, C. A. şi COMĂNEANU, C., Rev. Economică, nr. 12, mart. 1985, p. 9.
23. COCIAŞU, C. A. „Lărgirea bazei de combustibili şi de materii prime în Republica Socialistă România, prin chimizarea cărbunilor", CAER, Mamaia, mai 1980.
24. COCIAŞU, C. A., POP, G. şi PAPPIA, A, Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 5, 1984, p. 389.
25. SUCIU, G. C. „Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor", Ed. Tehnică", Bucureşti, 1977.
26. COCIAŞU, C. A., Rev. Economică, nr. 40, oct. 1985, p. 7.
27. COCIAŞU, C. A., Rev. Economică, nr. 2, ian. 1986, p. 7.

Intrat în redacţie: 26.VII.1988

NICOLAE BĂRBULESCU
OLGA CUZA
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
EMILIA BĂRBULESCU
CONSTANTIN BORNAZ
DINU ZĂVOIANU

N-alchil- şi N-fenilcarbamaţi derivaţi de la alchilidenbisfenoli

C.Z.: 547.495

S-a sintetizat o serie de biscarbamaţi derivaţi de la alchilidenbisfenoli, şi anume: N-metil-, N-izopropil-, N-izobutil-, morfolinil-, N-fenil, N,N-dietil carbamaţii 4,4'-dihidroxidi-fenil-2,2-propanului; N-metil-, N-izopropil-, morfolinil-, N,N-diizopropil carbamaţii 4,4'-dihidroxi-3,3'--dimetil-difenil- 2,2-propanului; N-metil- şi N-fenilcarbamaţii 4,4'-dihidroxi-difenil-izobutanului; N-metil- şi N,N-dietilcarbamaţii 4,4'-dihidroxi-difenil-1,1-ciclohexanului. Structura acestor compuşi a fost elucidată pe baza spectrelor în IR şi de RMN.

A series of bicarbamates derived from alkylidene-bisphenols have been obtained, that is: 4,4'-dihydroxy-diphenyl-2, 2-propane N-methyl, N-isopropyl, N-isobutyl-morpholinyl, N-phenyl, N,N-diethyl carabamates; 4,4-dihydroxy-3,3'--dimethyl-diphenyl-2,2-propane N-methyl-, N-isopropyl-, morpholinyl-N,N-diisopropyl carbamates; 4,4'-dihydroxy-diphenyl-1,1-cyclohexane N-methyl- and N-phenyl carbamates. The structure of these compounds has been determined by IF and NMR spectra.

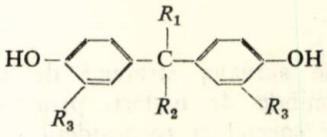
Синтезирован ряд бискарбаматов производных алкилиден-бисфенолов, а именно: N-метил-, N-изопропил-, N-изобутил-, морфолинил-, N-фенил-N,N-диэтилкарбаматы 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана; N-метил-, N-изопропил-, морфолинил-, N,N-диизопропилкарбаматы 4,4'-дигидрокси-3,3'-диметил-дифенил-2,2-пропана; N-метил- и N-фенилкарбаматы 4,4'-дигидроксидифенилизобутана; N-метил- и N,N-диэтилкарбаматы 4,4'-дигидрокси-дифенил-1,1-циклогексана. Структура этих соединений была выяснена на основе ИК спектров и спектров ЯМР.

Prin adiţia alchilidenbisfenolilor la alchil sau arilizocianaţi, se obţin carbamaţi utilizînd drept catalizatori trietanolamina în toluen sau laurildibutil staniu în dioxan [1].

De asemenea, se mai pot obţine biscarbamaţii menţionaţi prin condensarea bisfenolilor cu fosgen, urmată de reacţia cu amine a biscloroformiaţilor obţinuţi.

Reacţia de fosgenare se poate realiza prin dizolvarea fosgenului în clorură de metilen şi bisfenolului în hidroxid de sodiu apos şi amestecarea treptată a soluţiilor obţinute [2], sau prin dizolvarea fosgenului în toluen şi adăugarea bisfenolului în soluţie de dioxan [3].

În această lucrare, se prezintă o serie de compuşi noi din clasa N-alchil- şi N-arilcarbamaţilor, derivaţi de la alchilidenbisfenolii (I).



(I)

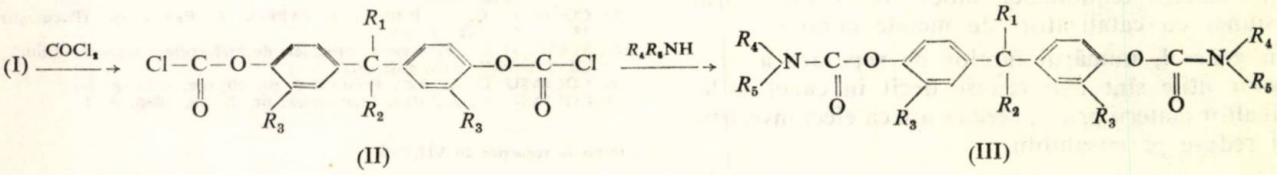
în care $R_1 = H,\ CH_3$

$R_2 = CH_3,\ CH(CH_3)_2$

$R_1R_2 = (CH_2)_5$

$R_3 = H,\ CH_3$

Biscloroformiaţii (II) obţinuţi în urma reacţiei de fosgenare a alchilidenbisfenolilor au fost transformaţi în biscarbamaţii corespunzători (III):



(II) (III)

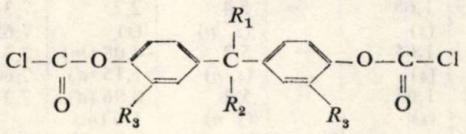
în care R_1, R_2, R_3 au semnificaţiile menţionate, iar $R_4 = H,\ C_2H_5,\ CH(CH_3)_2$; $R_5 = CH_3,\ C_2H_5,\ CH(CH_3)_2,\ CH_2—CH(CH_3)_2$; R_4R_5 = morfolinil.

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, dr. chim. OLGA CUZA, dr. chim. CONSTANTIN BORNAZ şi conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE şi dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, ICECHIM—Bucureşti. Institutul de Pesticide.

Alchilidenbisfenolii au fost obținuți prin condensarea fenolului cu compușii carbonilici corespunzători, în prezență de catalizatori acizi [4—6].

Sinteza biscarbamaților (III) *a—n* (tabelul 2) a fost realizată prin condensarea biscloroformiaților (II) (tabelul 1) cu amine, iar biscarbamații (III) *a—c* (III)*e*, (III)*g*, (III)*h*, (III)*k—m* s-au obținut și prin adiția alchilidenbisfenolilor respectivi la izocianați.

Tabelul 1



Compusul	R_1	R_2	R_3	t.t.	Analiză Cl, %	
					calculat	găsit
II *a*	CH_3	CH_3	H	96—98°C [7]	20,11	20,15
II *b*	CH_3	CH_3	CH_3	95—97°C [7]	18,63	18,80
II *c*	H	$CH(CH_3)_2$	H	90—91°C	19,34	19,35
II *d*		$(CH_2)_5$	H	50—51°C [7]	17,71	17,80

Biscloroformiații (II) (tabelul 1) s-au obținut prin reacția alchilidenbisfenolilor cu fosgen în soluție de toluen și dioxan, în prezență de catalizator N,N-dimetilanilină.

Reacția biscloroformiaților cu amine s-a realizat în soluție eterică, benzenică sau toluenică, în prezență de catalizator trietilamină. S-au utilizat metilamina, dietilamina, izopropilamina, izobutilamina, diizopropilamina, anilina și morfolina.

Reacția de condensare a alchilidenbisfenolilor (I) cu izocianații s-a realizat în soluție eterică, benzenică sau toluenică, în prezență de catalizator trietilamină.

S-au utilizat metil-, izopropil-, izobutil- și fenilizocianați.

Biscarbamații obținuți prin cele două metode au aceleași constante fizice și spectre în IR.

Biscarbamații și biscloroformiații obținuți au fost caracterizați prin temperaturi de topire, analiză elementară (tabelele 1 și 2) iar pentru biscarbamați s-au efectuat și spectre de RMN (tabelul 3).

Din studiul spectrelor în IR înregistrate în soluție de tetraclorură de carbon, cloroform sau în pastilă de bromură de potasiu) al carbamaților, se constată următoarele:

— benzile caracteristice nucleului aromatic apar în domeniul 3 050—3 080 cm^{-1} pentru ν_{C-H} și 1 510—1 600 cm^{-1} pentru $\nu_{C=C}$;

— banda caracteristică grupării carboxil apare în domeniul 1 685—1 760 cm^{-1}; în cazul în care spectrul s-a înregistrat în pastilă de bromură de potasiu, banda apare la o valoare mai mică;

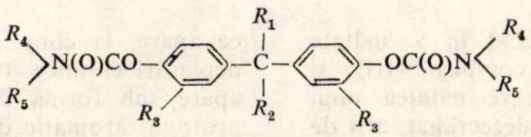
— banda caracteristică grupării NH din carbamați apare în domeniul 3 450—3 460 cm^{-1}.

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale carbamaților sintetizați s-au efectuat în cloroform deuterat sau acetonă deuterată cu standard intern T.M.S.

În tabelul 3, sînt prezentate valorile deplasărilor chimice ale protonilor compușilor sintetizați și multiplicitatea acestor semnale.

Protonul legat de atomul de azot din gruparea carbamică apare ca semnal nerezolvat în intervalul

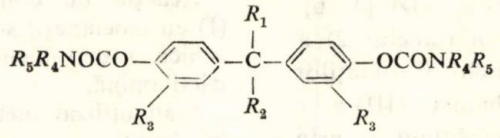
Tabelul 2



Compusul	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Temperatură de topire, °C	N, %	
							calculat	găsit
III *a*	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	160—162 [1]	8,18	8,20
III *b*	CH_3	CH_3	H	H	$CH(CH_3)_2$	157—9	7,03	7,00
III *c*	CH_3	CH_3	H	H	$CH_2-CH(CH_3)_2$	152—153	6,57	6,52
III *d*	CH_3	CH_3	H	N O		169—171	6,12	6,00
III *e*	CH_3	CH_3	H	H	C_6H_5	189—190	6,00	6,14
III *f*	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	C_2H_5	93—98	6,57	6,62
III *g*	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3	151—155	7,50	7,52
III *h*	CH_3	CH_3	CH_3	H	$CH(CH_3)_2$	154,5—156	6,57	6,80
III *i*	CH_3	CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	123—127	5,04	5,10
III *j*	CH_3	CH_3	CH_3	N O		162—164	5,80	5,94
III *k*	H	$CH(CH_3)_2$	H	H	CH_3	164—165	7,86	7,94
III *l*	H	$CH(CH_3)_2$	H	H	C_6H_5	179—180	5,08	5,14
III *m*	$(CH_2)_5$		H	H	CH_3	193—197	7,50	7,57
III *n*	$(CH_2)_5$		H	C_2H_5	C_2H_5	137—139	6,16	6,02

Tabelul 3

SPECTRE RMN ALE COMPUŞILOR III



Compusul	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	δp.p.m., multiplicitate					
						R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	*Ar*
III *a*	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	—	5,4 (*s, n*)	2,75 (*s*)	7,3 (*d*) 7,65 (*d*)
III *b*	CH_3	CH_3	H	H	$CH(CH_3)_2$	1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	—	5,2 (*s. n*)	4,08 (*m*) 1,15 (*d*)	7,3 (*d*) 7,60 (*d*)
III *c*	CH_3	CH_3	H	H	$CH_2-CH(CH_3)_2$	1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	—	5,2 (*s. n*)	0,96 (*d*) 1,6 (*m*) 3,23 (*d*)	7,3 (*d*) 7,60 (*d*)
III *d*	CH_3	CH_3	H	N O		1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	—	3,65 (*s.* lărgit		7,3 (*d*) 7,65 (*d*)
III *e*	CH_3	CH_3	H	H	C_6H_5	1,7 (*s*)	1,7 (*s*)	—	7,1 (*s. l*)	7,45 (*s*)	7,3 (*d*) 7,75 (*d*)
III *f*	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	C_2H_5	1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	—	1,12 (*t*) 3,20 (*q*)	1,12 (*t*) 3,20,(*q*)	7,3 (*d*) 7,6 (*d*)
III *g*	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3	1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	2,16 (*s*)	5,4 (*s. n*)	2,75 (*s*)	6,9—7,7 (*m*)
III *h*	CH_3	CH_3	CH_3	H	$CH(CH_3)_2$	1,65 (*s*)	1,65 (*s*)	2,18 (*s*)	5,2 (*s. n*)	1,02 (*d*) 4,09 (*m*)	6,9—7,3 (*m*)
III *i*	CH_3	CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_2$	1,7 (*s*)	1,7 (*s*)	2,16 (*s*)	1,10 (*d*) 4,13 (*m*)	1,10 (*d*) 4,13 (*m*)	6,9—7,3 (*m*)
III *j*	CH_3	CH_3	CH_3	N O		1,65 (*s*)	1,65 (*sM*	2,16 (*s*)	3,65 (*s.*l.)		6,9—7,3 (*m*)
III *k*	H	$CH(CH_3)_2$	H	H	CH_3	0,85 (*d*)	2,25 (*m*) 3,30 (*d*)	—	5,4 (*s.n*)	2,8 (*s*)	7,3 (*d*) 7,65(*d*)
III *l*	H	$CH(CH_3)_2$	H	H	C_6H_5	0,85 (*d*)	2,25 (*m*) 3,32 (*d*)	—	7,1 (*s.*1)	7,45 (*s*)	7,3 (*d*) 7,75 (*d*)
III *m*	$(CH_2)_5$		H	H	CH_3	1,4—2,2 (*m*)		—	5,4 (*s.n*)	2,8 (*s*)	7,3 (*d*) 7,65 (*d*)
III *n*	$(CH_2)_5$		H	C_2H_5	C_2H_5	1,4—2,2 (*m*)		—	1,13 (*t*) 3,21 (*q*)	1,13 (*t*) 3,21 (q)	7,3 (*d*) 7,65 (*d*)

Notă: *s.n* = semnal nerezolvat; *s.l.* = singlet lărgit.

δ = 5,2—5,4 p.p.m., în cazul cînd în vecinătate se găseşte un radical alchil; în compuşii (III)*e* şi (III)*l* acest proton se găseşte în vecinătatea unui radical aromatic şi este puternic dezecranat, atît de gruparea carbamică, cît şi de radicalul aromatic; semnalul apare la un cîmp de intensitate mai mică în intervalul protonilor aromatici şi corespunde unei deplasări chimice de δ = 7,14 p.p.m. şi, respectiv δ = 7,12 p.p.m. pentru (III)*l*; semnalul a fost atribuit, în special, pe baza mărimii curbei integrale din această regiune.

În cazul compuşilor (III)*d* şi (III)*j*, semnalul dat de protonii metilenici ai radicalului morfolinil apare ca singlet lărgit centrat la δ = 3,65 p.p.m. Protonii din vecinătatea oxigenului sînt aproape echivalenţi cu protonii din vecinătatea atomului de azot, datorită influenţei grupării carboxil.

În cazul compuşilor (III)*e* şi (III)*l*, protonii radicalului fenil (R_5) apar sub forma unui singlet bine individualizat la δ = 7,45 p.p.m. între cele două dublete ale semnalului dat de protonii aromatici ai alchilidenbisfenilului.

În compuşii alchilidenbisfenilici disubstituiţi (III *a—f*, III *j—n*) protonului aromatic din poziţia orto faţă de gruparea carbamică i s-a atribuit semnalul ce apare, la cîmp mai scăzut corespunzător unei deplasări chimice δ = 7,65—7,75 p.p.m.; semnalul apare sub formă de dublet, datorită cuplării cu protonul aromatic din meta, faţă de gruparea carbamică. Protonului aromatic din poziţia meta i s-a atribuit semnalul sub formă de dublet de la δ = 7,3 p.p.m.

În compuşii alchilidenbisfenilici (III *g—j*) trisubstituiţi semnalul dat de protonii aromatici apare sub forma unui multiplet la o deplasare chimică de δ = 6,9—7,3 p.p.m.

Ceilalţi protoni ai grupărilor R_1, R_2, R_3 dau semnale la valori normale ale deplasărilor chimice.

Partea experimentală

1. *Obţinerea 4,4'-(propiliden)-bisfenolului [4]*

Un amestec de 2 moli fenol, un mol acetonă, 2 g acid tioglicolic şi 6 g toluen se introduce în 900 g soluţie de acid sulfuric 75%. După 3 h de agitare, la 40°C, soluţia se toarnă în apă; precipită bisfenolul cu temperatura de topire 156—157°C.

2. *Obţinerea 4,4'-(1-izobutiliden)-bisfenolului [5]*

Un echivalent (206 g) răşină schimbătoare de ioni Vionit CS_3 activată prin spălare cu acid clor-

hidric 10% se amestecă cu 4 moli fenol şi un mol aldehidă izobutirică. Amestecul se încălzeşte 4 h la 75° şi se filtrează catalizatorul. Excesul de fenol şi apă se îndepărtează prin distilare la presiune redusă. Reziduul cristalizează prin turnare în toluen. Temperatura de topire este de 153—154°C (toluen).

3. *Obţinerea 4,4'-(1-ciclohexiliden)-bisfenolului [6]*

Un amestec de 0,5 moli ciclohexanonă şi 1 mol fenol, în prezenţă de acid clorhidric concentrat în acid acetic se încălzeşte la 50—70°C. Se obţin cristale care, după spălare cu apă, se recristalizează din acid acetic. Temperatura de topire este de 186°C.

4. *Obţinerea 4,4'-(1-propiliden)-3,3'-dimetilbisfenolului* [6]

Un amestec de 0,5 moli acetonă, 1 mol *o*-crezol şi acid acetic se lasă cîteva zile în repaus pînă la cristalizarea masei de reacţie. După diluare cu apă, cristalele obţinute se filtrează. Temperatura de topire este de 136—137°C.

5. *Procedeu general pentru obţinerea bisclorofor-miaţilor (II)*

Într-un amestec de dioxan şi toluen se dizolvă sub agitare 0,1 moli alchilidenbisfenol (I) şi se introduc cu ajutorul unui barbotor 0,23 moli fosgen şi apoi, la 5—10°C, 0,21 moli N,N-dimetilanilină. Se agită amestecul de reacţie timp de 3—4 h la temperatura camerei. Se lasă peste noapte şi se îndepărtează excesul de fosgen cu azot, încălzind final pînă la 80°C.

Clorhidratul de N,N-dimetilanilină format se îndepărtează prin spălare cu HCl 10% şi cu apă iar bisclorofomiatul (II) se usucă şi se recristalizează din heptan. Temperaturile de topire sînt prezentate în tabelul 1.

6. *Procedeu general pentru obţinerea biscarbamaţilor (III)* a—n *prin condensarea bisclorofomiaţilor cu amine*

Într-o soluţie eterică conţinînd 0,05 moli bisclorofomiat II şi 0,1 moli trietilamină se introduc 0,1 moli amină (în cazul utilizării metilaminei, aceasta se introduce cu ajutorul unui barbotor). Amestecul de reacţie se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea clorhidratului de trietilamină, iar precipitatul rămas se recristalizează din metanol. Temperaturile de topire sînt prezentate în tabelul 1.

7. *Procedeu general pentru obţinerea biscarbamaţilor (III)* a—*c*, *(III)e*, *(III)*g, *(III)h şi (III)* k—m

Într-o soluţie eterică de alchilidenbisfenol, se introduce, în prezenţă de cantităţi catalitice de trietilamină, un exces molar de 1 : 2,1 izocianat. (În cazul utilizării metilizocianatului, se ia un exces molar de 1 : 3). Amestecul se încălzeşte la reflux 2—3 h, apoi se răceşte. Produsul solid separat se recristalizează din metanol. Se obţin cristale albe. Temperaturile de topire sînt prezentate în tabelul 1.

Concluzii

În lucrare, se prezintă sinteza şi caracterizarea fizico-chimică, prin analiză elementară, spectre în IR şi de RMN ale unor biscarbamaţi derivaţi de la alchiliden bisfenoli, şi anume: N-metil-, N-izopropil-N-izobutil-, morfolinil-, N-fenil, N,N-dietil carbamaţii 4,4'-dihidroxi-difenil-2,2-propanului; N-metil-, N-izopropil-, morfolinil-, NN-diizopropil carbamaţii 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenil-2,2-propanului; N-metil- şi N-fenilcarbamaţii 4,4'-dihidroxi-difenil-izobutanului; N-metil- şi N,N-dietilcarbamaţii 4,4'-dihidroxi-difenil-1,1-ciclohexanului.

Sinteza s-a efectuat, fie prin reacţia alchilidenbisfenolilor cu fosgen, formarea de bisclorofomiaţi intermediari şi condensarea acestora cu amine, fie prin reacţia directă a alchilidenbisfenolilor cu izocianaţi.

Bibliografie

1. STOHANDL, J. şi VECERA, M., Coll. Czech. Chem. Comm., **42**, nr. 5. 1977, p. 1 651.
2. KRIMM, H., SCHNELL, H. şi SCHWARTZ, H., Brevet R.F.G. nr. 2410668, 1974.
3. BISSINGER, W. şi STRAIN, F. Brevet S.U.A., nr. 3320211, 1967.
4. DE JONG, J. J. şi DETHMERS, F. H. D., Rec. Trav. Chim. **84**, 1965, p. 460.
5. APEL, N. F., CONTE, L. B. şi BENDER, L. H., Brevet S.U.A., nr. 3242220, 1966.
6. MC. GREAL, M. E., NIEDEL, V. şi NIEDEL, J. B., J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 345.
7. SCHNELL, H. şi BOTTENBRUCH, L., Makrom. Chem. **57**, 1962, p. 1.

Intrat în redacţie: 5.IX.1988

ION SEBE
ADRIANA GEAMBAŞU

Coloranţi azoici de dispersie cu grupe sulfonamidice

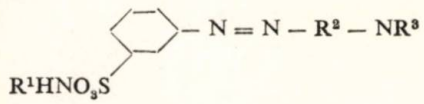
C.Z.: 668.811

Se descrie sinteza a 6 coloranţi azoici de dispersie cu grupe sulfonamidice, obţinuţi prin cuplarea sării de diazoniu a 2-clor-4-fenilsulfonilamino-5-metilanilinei cu N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, m-acetilamino-N,N-dimetilanilina, m-clor-N,N-di(β -hidroxietil) anilina, m-metil-N- etil-N-β-cianoetilanilina şi N-etil-N-(β-metoxietil)-anilina. Structura coloranţilor a fost verificată prin spectre în IR şi vizibil, iar calităţile tinctoriale prin vopsirea în dispersie a fibrelor relon (poliamidice) şi teron (poliesterice). Rezistenţa la lumină, sublimare şi termofixare indică posibilităţile de aplicare a acestor coloranţi.

The synthesis of 6 sulphonamide groups containing dispersion azoic dyes, obtained by the coupling of the 2-chlorine-4-phenylsulphonylamino-5-methylanyline diazonium salt with N, N-dimethylanyline, N,N-diethylanyline, m-acetylamine-N,N-dimethylanyline, m-chlorine -N,N-di(β-hydroxyethyl)anyline, m-methyl-N- ethyl-N-β-cyanoethylanyline and N-ethyl-N- (β-methoxyethyl)-anyline is presented. The structure of the dyes has been verified by IR and visible spectra, and the tinctorial qualities have been determined in a relon (polyamide) and a teron (polyester) fibers dispersion. The light fastness, the sublimation and the thermosetting show the application possibilities of these dyes.

Описан синтез шести дисперсных азокрасителей с сульфамидными группами, полученных сочетанием диазосоли 2-хлор-4-фенилсульфониламино-5-метиланилина с N,N-диметиланилином, N,N-диэтиланилином, м-ацетиламино-N,N-диметиланилином, м-хлор-N,N-ди-(β-гидроксиэтил) анилином, м-метил-N-этил -N-β-цианэтиланилином и N-этил-N-(β-метоксиэтил)-анилином. Структура этих красителей была проверена при помощи ИК и видимых спектров, а их красящая способность — при помощи дисперсного крашения волокон релон (полиамидных) и терон (полиэфирных). На основе данных по устойчивости к свету, возгонке и термофиксированию установлены возможности применения этих красителей.

Coloranţii de dispersie cu grupe sulfonamidice de formulă I se sintetizează prin diazotarea meta- sau para-aminobenzensulfonamidei, meta- sau para-aminobenzensulfonanilidei, meta- sau para- aminobenzensulfon-orto-toluididei şi cuplarea sării de diazoniu obţinute cu diverse cuplante, ca:



I

$R^1 = H;\quad C_6H_5;\quad C_6H_4CH_3$ etc.

$R^2 = C_6H_4;\quad C_6H_3CH_3;\quad C_{10}H_6;$ etc.

$R^3 = H_2;\quad (CH_3)_2;\quad (C_2H_5)_2;\quad (CH_2CH_2OH)_2;$

$HCH_2CH_2OH;\quad HC_6H_5$ etc.

N,N-dialchilarilamină, N,N-di(β-hidroxialchil)-arilamină, N-alchil-N-β-hidroxialchilarilamină etc. [1].

Determinările tinctoriale ale vopsirilor pe fibrele relon (poliamidice) şi teron (poliesterice) au indicat influenţa poziţiei grupelor sulfonamidice şi a naturii cuplantei asupra proprietăţilor tinctoriale ale coloranţilor (I). Grupa sulfonamidică în poziţia para are un efect batocrom faţă de cea în poziţia meta. În general, grupele sulfonamidice ameliorează rezistenţele vopsirilor la tratamente termice şi umede şi, în special, pe fibrele poliamidice.

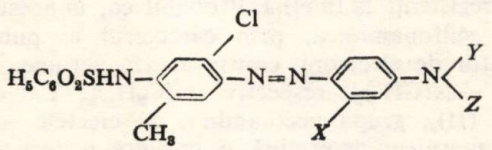
În acest sens în lucrare se prezintă sinteza unor noi coloranţi de dispersie cu grupe sulfonamidice utilizînd, drept componentă de diazotare, 2-clor-4-fenilsulfonilamino-5-metilanilina, iar componente de cuplare N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, *m*-acetilamino-N,N-dimetilanilina, *m*-clor-N,N-di-(β-hidroxietil)-anilina, *m*-metil-N-etil-N-(β-cianoetil)-anilina şi N-etil-N-(β-metoxi-etil)-anilina.

Componenta de diazotare aleasă are o grupă sulfonamidică care să confere coloranţilor rezistenţa la tratamente termice şi umede, o grupă halogen ce

Dr. ing. ION SEBE şi ing. ADRIANA GEAMBAŞU, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

poate conferi rezistenţă la lumină, dat fiind efectul său puternic atrăgător de electroni, şi o grupă metil care să ofere o rezistenţă bună la sublimare.

Prin cuplarea 2-clor-4-fenilsulfonilamino-5-metilanilinei cu cuplantele menţionate, se obţin coloranţii cu formula generală (II):



II

II_1 $X = H$. $Y = Z = CH_3$

II_2 $X = H$, $Y = Z = C_2H_5$

II_3 $X = NHCOCH_3$, $Y = Z = CH_3$

II_4 $X = Cl$, $Y = Z = CH_2—CH_2—OH$

II_5 $X = CH_3$, $Y = CH_2CH_3$,
$Z = —CH_2—CH_2CN$

II_6 $X = H$, $Y = CH_2CH_3$,
$Z = —CH_2—CH_2—OCH_3$

Partea experimentală

1. *Diazotarea 2-clor-4-fenilsulfonilamino-5-metilanilinei* [2]

Se dizolvă 10 g (0,033 moli) de 2-clor-4-fenilsulfonilamino-5-metilanilină în 100 ml DMF. Se acidulează soluţia cu 20 ml HCl şi se picură o soluţie 30% de $NaNO_2$ (0,034 moli), timp de 30 de min. cu agitare la 0—5°C. Se verifică sfîrşitul diazotării cu hîrtie iodamidonată. Se distruge apoi excesul de acid azotos, prin adăugarea cu agitare a 1 g acid sulfamic şi verificarea cu hîrtie iodamidonată.

2. *Cuplarea 2-clor-4-fenilsulfonilamino-5-metilanilinei cu N,N-dimetilanilină, N,N-dietilanilină, m-acetilamino-N,N-dimetilanilină, m-clor-N,N-di-(β-hidroxietil)anilină, m-metil-N-etil-N-β-cianoetilanilină şi N-etil, N-β-metoxietilanilină*

Se dizolvă componenta de cuplare (0,033 moli) în circa 100 ml CH_3COOH glacial şi 100 ml apă. Sub agitare continuă, se adaugă peste soluţia cuplantei, în porţiuni mici, soluţia sării de diazoniu, timp de 1—4 h, la temperatura de 20—25°C. Între două adăugări, se verifică terminarea cuplării şi *p*H-ul, care se menţine între 5 şi 6, prin adăugare de acetat de sodiu.

La cuplarea cu *m*-clor-N,N-di-(β-hidroxietil)-anilină, *m*-metil, -N-etil-N-β-cianoetilanilină şi N-etil, N-β-metoxietilanilină cu solubilitate mică, în soluţia cuplantei se adaugă şi cîteva picături de Romopal O soluţie 3%, iar agitarea este foarte energică. După terminarea adăugării sării de diazoniu, masa de reacţie se mai menţine sub agitare timp de 1—2 h. După terminarea cuplării, colorantul se precipită bine, prin alcalinizarea masei cu hidroxid de sodiu, se filtrează şi se spală cu apă pînă la *p*H neutru. Se usucă la 50—60°C. Principalele caracteristici şi randamentele reacţiilor sînt date în tabelul 1.

Rezultate şi interpretarea lor

Puritatea coloranţilor sintetizaţi a fost verificată prin cromatografie în strat pe suport de silicagel, iar, ca eluent, a fost folosită dimetilformamida. Pentru toţi coloranţii, s-a obţinut cîte un singur spot.

Spectrele în IR efectuate în pastilă de KBr sînt în concordanţă cu datele din literatură [2]. Astfel, se remarcă grupa sulfonamidică prezentă în toţi compuşii, pusă în evidenţă prin absorbţiile foarte intense de la 1 340 cm^{-1} ($\nu_{SO_2}as$) şi 1 170 cm^{-1} ($\nu_{SO_2}sim$) respectiv, 3 300 şi 3 070 cm^{-1} (ν_{NH}) din componenta de diazotare.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANŢILOR $(II)_{1-6}$

Colorant, formula	Timp cuplare, h	*p*H	Temperatura reacţiei, °C	%, η	Fibra	Nuanţa	Rezistenţa la:		
							lumină	sublimare	termofixare
II_1	3	5,5	25	85	relon teron	galben galben	3—4 3—4	4—5 4—5	4—5 4—5
II_2	3	5,5	25	75	relon teron	galben galben	4 3—4	4—5 4	4 4
II_3	3	5	25	88	relon teron	galben galben	4 4	4 4	5 5
II_4	4	6	30	95,3	relon teron	galben galben	3 3	5 5	4—5 4—5
II_5	4	6	30	75,7	relon teron	galben galben	3 3—4	5 5	4—5 4—5
II_6	4	5	30	89,6	relon teron	oranj oranj	3 3—4	5 5	4—5 5

Vibraţiile legăturilor $C_{aromatic}$—N şi $C_{alifatic}$—N se identifică în spectru prin benzile de la 1 310 cm^{-1}, respectiv, 1 250 cm^{-1}. Grupele CH_3 şi CH_2 se identifică în spectru prin benzile de la 2 960*i* cm^{-1} (ν_{as}), 2 875 cm^{-1} (ν_{sim}), 1 380 cm^{-1} (δ), 1 045 cm^{-1} (ρ), respectiv, 2 920*i* cm^{-1} (ν_{as}), 2850*i* cm^{-1} (ν_{sim}) şi 780 cm^{-1} (ρ), iar grupele OH şi CN (în compuşii în care sînt prezente), prin benzile de la 3 560—3 600, respectiv, 2 240 cm^{-1}. Grupa CH_3O — se identifică prin banda de la 1 105 cm^{-1} (ν_{c-o-c}as), iar grupa azo prin banda slabă de la 1 570 cm^{-1}.

Din spectrele în vizibil efectuate în alcool, se observă că introducerea unei grupe acetilamino în colorantul $(II)_3$ (λ_{max} = 400 nm) duce la o mică deplasare batocromă a maximului de absorbţie, faţă de maximul de absorbţie al colorantului $(II)_1$ (ρ_{max} = 396,8 nm), avînd drept consecinţă o uşoară închidere a culorii.

Înlocuirea grupelor metil de la azotul aminic din poziţia para faţă de grupa diazo din colorantul $(II)_1$ cu grupe etil în colorantul $(II)_2$ (λ_{max} = 394,6) nu are influenţă semnificativă asupra maximului de absorbţie, diferenţa de culoare fiind nesesizabilă.

Introducerea grupelor β-hidroxietil la azotul aminic în colorantul $(II)_4$ (λ_{max} = 406,5 nm), combinată cu introducerea unui atom de clor în poziţia orto faţă de grupa azo duce la o deplasare batocromă a maximului de absorbţie faţă de maximul coloranţilor $(II)_{1-3}$, efectul atomului de clor fiind totuşi compensat de acesta.

Substituirea azotului aminic cu o grupă -β-cianoetil şi una etil, combinată cu introducerea grupei metil din poziţia orto, faţă de grupa azo în colorantul $(II)_5$ (λ_{max} = 438,6 nm) duce la o deplasare batocromă faţă de coloranţii $(II)_2$—$(II)_4$. Prin urmare, grupa β-cianoetil produce un efect batocrom mai puternic decît β-hidroxietilul, iar prezenţa grupei metil din orto, faţă de grupa azo, favorizează mai bine închiderea culorii colorantului, decît prezenţa atomului de clor din aceeaşi poziţie.

Maximul de absorbţie al colorantului $(II)_6$ (λ_{max} = = 472 nm) indică un efect batocrom mai pronunţat, determinat de introducerea unei grupe etil şi a unei grupe β-metoxietil la azotul aminic.

Cu privire la rezistenţa la lumină (tabelul 1), se pot face observaţii privind influenţa naturii ambelor componente. Rezistenţa la lumină are valori acceptabile la coloranţii $(II)_1$ şi $(II)_2$, deşi grupele $N(CH_3)_2$, respectiv, $N(C_2H_5)_2$, cu efect atrăgător de electroni (—*I*) mai slab şi donor (+ *E*) mai puternic, măresc mobilitatea electronilor moleculei, şi, deci, micşorează rezistenţa la lumină. Probabil că, în acest caz, grupa sulfonamidică, prin caracterul ei puternic atrăgător de electroni, contracarează acţiunea grupelor —$N(CH_3)_2$, respectiv $N(C_2H_5)_2$. La colorantul $(II)_3$, grupa acetilamino, cu efectele —*I* şi —*E* puternice, determină o creştere a rezistenţei la lumină, faţă de coloranţii $(II)_1$ şi $(II)_3$. Grupele β-hidroxietil introduse la azotul aminic în colorantul $(II)_2$ şi β-cianoetil în colorantul $(II)_2$ determină o micşorare a rezistenţei la lumină faţă de coloranţii $(II)_{1-3}$, datorită efectului lor + *E* ceva mai puternic decît efectul —*I*, care măreşte mobilitatea electronilor sistemului cromofor, dar au avantajul determinării unei mai bune afinităţi faţă de fibră.

În acelaşi mod, acţionează şi grupa metoxialchil la colorantul $(II)_6$ şi în conferirea unei rezistenţe mai bune la sublimare.

Concluzii

Au fost sintetizaţi şase noi coloranţi de dispersie, cu grupe sulfonamidice în componenta de diazotare. Structura lor a fost verificată prin spectre în IR şi vizibil. Cu coloranţii sintetizaţi, s-au făcut vopsiri de fibre relon (poliamidice) şi teron (poliesterice) şi s-a determinat rezistenţa la lumină, sublimare şi termofixare. Rezistenţa bună a vopsirilor justifică interesul suscitat de tipul de coloranţi studiat.

Bibliografie

1. SANIELEVICI, H., SPILIADIS, A., BADIC, E. şi ROSENBERG, S., Rev. chim., (Bucureşti), 13, nr. 7, 1962, p. 411.
2. SEBE, I. şi TURCU, I., Industria Uşoară, nr. 1, 1988, p. 254.
3. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică". Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

Intrat în redacţie: 10.VII.1987

brevete

COMPOZIŢIE POLIOLEFINICĂ PENTRU IZOLAŢIA CABLURILOR ŞI PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ACESTEIA

Brevet R.S.R. nr. 93490

Compoziţia poliolefinică conform invenţiei este constituită din două tipuri de polietilene de densitate joasă, una cu indice de fluiditate de 2 g/10 min şi masă moleculară de 2.10^5—4.10^5 şi una cu indice de fluiditate de 0,3 g/10 min şi masa moleculară 4.10^5—7.10^5, în raport de 60—95 : 5—40 p. gr.

Conform procedeului descris, amestecarea celor două tipuri de polietilenă se efectuează la temperatura de 130—160°C în prezenţa antioxidantului de tip fenolic sau aminic, în concentraţie de 0,05—0,15% gr. raportat la amestecul de polietilenă.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— stabilitate termică mult îmbunătăţită;

— prelucrare în limite mai mari de temperatură datorită unei distribuţii mai largi a maselor moleculare;

— o variaţie mai mare a indicelui de fluiditate prin varierea raportului dintre cele două polietilene.

Dosar nr. 120558 Int. Cl.[4]: C08L 23/06
Data înregistrării: 29.10.85 Titular: Combinatul Petrochimic — Brazi, Ploieşti
Data publicării: 30.01.88

EVELINE POPOVICI

Studii de rezonanţă magnetică nucleară privind chimia zeoliţilor

I. Analiza prin rezonanţă magnetică nucleară a evoluţiei unităţilor centrate pe Al şi Si în cursul cristalizării zeolitice

C.Z.: 661.183.12: 539.18

În contextul preocupărilor conjugate actuale de cunoaştere profundă a mecanismului care stă la baza sintezei zeolitice, în vederea diversificării gamei de site moleculare zeolitice, se prezintă rezultatele investigaţiilor prin rezonanţă magnetică nucleară. Prin analiza de RMN pe ^{29}Si şi ^{27}Al din faza lichidă şi solidă a gelurilor de aluminosilicaţi, la diverse durate de cristalizare, se obţin date referitoare la evoluţia asamblării spaţiale a unităţilor elementare centrate pe siliciu şi aluminiu. Se relevă rezultatele care au stat la baza diversificării condiţiilor de sinteză şi a gamei structurale de zeoliţi.

Having in view the recent concern in the mechanism of zeolite synthesis and the extension of the types of molecular sieves, the results of the studies based on the nuclear magnetic resonance are presented. By NMR analysis on ^{29}Si and ^{27}A in the liquid phase of the aluminosilicates, at different crystallization times, data regarding the evolution of the spatial assembling of the elementary units centred on aluminium and silicon are obtained. The results which determined the multiplication of the synthesis conditions and of the zeolite range are presented.

В рамках общего современного интереса к углублённому познанию механизма, который лежит в основе синтеза цеолитов, с целью получения более разнообразной гаммы цеолитных молекулярных сит, излагаются результаты исследований при помощи ядерного магнитного резонанса. Путём анализа при помощи ЯМР ^{29}Si и ^{27}Al в жидкой и твёрдой фазах алюмосиликатных гелей, при различных продолжительностях кристаллизации, получают данные относительно эволюции образования пространственных ансамблей элементарных единиц, центрированных по алюминию и кремнию. Особо подчеркиваются результаты, на основе которых проведено варьирование условий синтеза и расширение структурного спектра цеолитов.

Rezonanţa magnetică nucleară (RMN), metodă nedestructivă de analiză, face uz de însuşirile magnetice ale nucleelor atomilor şi pleacă de la constatarea experimentală că modul de manifestare a acestor însuşiri este influenţat de ambianţa chimică în care se află atomii respectivi.

Zeoliţii, aluminosilicaţi cristalini cu compoziţie şi arhitectură structurală proprie [1], constituie un subiect atractiv pentru studii de RMN. Studiile de pionierat de spectroscopie de RMN în înaltă rezoluţie, în fază solidă pe ^{29}Si au fost iniţiate de către Lippmaa şi Engelhard [2].

Prin eforturile conjugate ale fizicienilor şi chimiştilor, s-au dezvoltat tehnici moderne, cum ar fi Cross Polarization (CP) sau Magic Angle Spinning (MAS), care au constituit pentru chimia zeoliţilor un puternic mijloc de investigare structurală.

Dr. chim. EVELINE POPOVICI, Institutul Politehnic—Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Printre principalele întrebări din chimia zeoliţilor la care RMN a fost chemată să răspundă, se enumeră:

— influenţa surselor de siliciu şi aluminiu asupra sintezei zeolitice;

— elucidarea mecanismului cristalizării, atît de controversat;

— succesiunea tetraedrelor de siliciu şi aluminiu în reţeaua zeolitică, relaţiile de interdependenţă între spectrele de RMN şi structură;

— echivalenţa magnetică şi cristalografică a tetraedrelor de siliciu şi aluminiu;

— precizarea factorilor care determină aciditatea zeolitică;

— mecanismul îndepărtării aluminiului din reţeaua zeolitică şi natura aluminiului extrareţea;

— poziţia şi mobilitatea cationilor de schimb şi interacţiunea lor cu moleculele oaspete;

— mobilitatea, difuziunea, configuraţia şi reactivitatea moleculelor oaspete în zeoliţi.

Materiile prime convenţionale în sinteza zeolitică sînt constituite din soluţiile de aluminaţi şi silicaţi alcalini. Alături de acestea, se folosesc şi materii prime neconvenţionale [1, 4].: silice coloidală, silicagel, alumină, hidroxid de aluminiu, alcooxizi, tufuri vulcanice, etc. Procesul de policondensare se poate realiza în mediu apos, sau în prezenţă de substanţe organice [3]. Amestecul de reacţie este complex şi heterogen, fiind compus din gelul amorf, soluţie supernatantă şi cristale zeolitice emergente. Mecanismul cristalizării zeolitice este controversat în literatură [1] şi nu s-a putut preciza cu certitudine dacă unităţile constructive secundare [4] din reţeaua zeolitică se găsesc prezente în soluţie.

Cercetările de RMN pe ^{29}Si în soluţie au indicat că domeniul deplasărilor chimice ale ^{29}Si este de peste 500 p.p.m., dar majoritatea deplasărilor se găsesc într-un domeniu îngust de 120 p.pm. [5]. S-a evidenţiat prezenţa unităţilor constructive (fig. 1), centrate pe siliciu, de tipul Q^n, în care $n = 0—4$ şi reprezintă numărul de atomi de siliciu legaţi prin punţi de oxigen de atomul central de siliciu. Astfel, în soluţiile de silicat de sodiu, s-au găsit tatraedre de siliciu izolate şi grupări disilicatice, în timp ce, în alte surse de siliciu solubile, predomină grupările silicatice înlănţuite.

În soluţiile de aluminat, anionii aluminat tetracoordinat dau semnal de rezonanţă la 60—80 p.p.m. faţă de etalonul $Al(H_2O)_6^{3+}$ [6]. Spectrul de RMN al ^{27}Al în soluţie este sensibil la starea de coordinare a aluminiului. La $pH < 4$ s-a identificat semnalul datorat speciilor octaedrice $Al(H_2O)_6^{3+}$, spectrul nefiind afectat de introducerea cationilor. La $pH = 7$, se identifică prezenţa speciilor polimerice hexacoordinate, în timp ce, la $pH = 10,5$, apar anionii $Al(OH)_4^-$. Semnalul obţinut în mediu bazic este puternic influenţat de prezenţa cationilor, evidenţiindu-se o interacţiune preferenţială a speciilor aluminat cu cationii alcalini, comparativ cu cei organici. Această constatare a deschis noi orizonturi în chimia zeoliţilor.

Studii detaliate [7] au precizat că rolul contraionilor organici în sinteza zeolitică depinde de disponibilitatea cationilor alcalini, aceasta crescînd cu mărirea pH-ului.

Analiza de RMN pe ^{29}Si a fazei solide recoltate în decursul cristalizării zeolitului NaA, a indicat, iniţial, prezenţa unui semnal larg la —85 p.p.m., tipic pentru unităţile Si (4Al) în stare amorfă, înalt dezorganizată, iar, la sfîrşitul sintezei, se evidenţiază picul de la —89,4 p.p.m. caracteristic reţelei cristaline NaA (fig. 2).

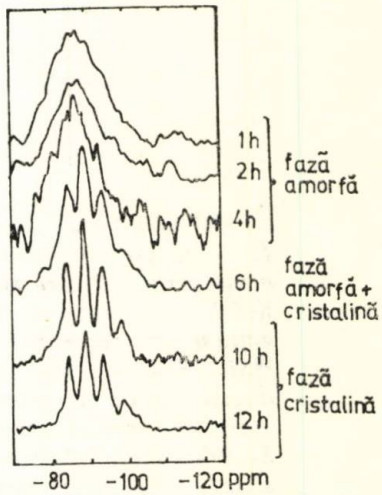


Fig. 2. Spectrul ^{29}Si MAS RMN la 39,74 MHz al solidelor intermediare în sinteza zeolitului NaA.

Analiza de RMN a unităţilor centrate pe ^{27}Al indică un singur semnal, la 59 p.p.m. faţă de $Al(H_2O)_6^{3+}$, corespunzător aluminiului tetracoordinat.

Cristalizarea zeolitului NaY a fost cercetată concomitent, atît prin analiză chimică, cît şi prin analiza intensităţii şi lărgimii semnalului de RMN pentru faza lichidă, respectiv solidă [8].

Analiza chimică a fazei lichide, în decursul cristalizării, indică faptul că pH-ul, densitatea, conţinutul de Na_2O şi SiO_2 rămîn constante, în timp ce conţinutul în Al_2O_3 descreşte. În acelaşi timp, spectrele de RMN pe ^{29}Si indică prezenţa mai multor specii structurale centrate pe siliciu (fig. 3), de la tetraedre izolate, pînă la specii de aluminosilicat oligomere, liniare sau ciclice, a căror concentraţie variază nesemnificativ. Totodată, spectrul de RMN pe ^{27}Al a surprins existenţa unor specii aluminice (tabelul 1).

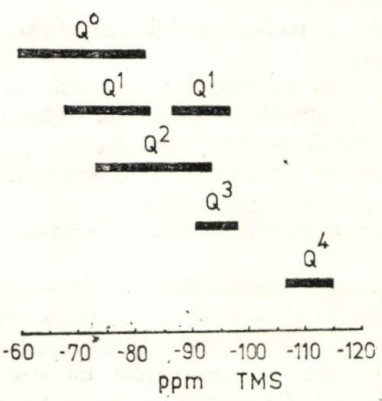


Fig. 1. Domeniul deplasărilor chimice ale ^{29}Si în soluţie.

Tabelul 1

DEPLASĂRILE CHIMICE ^{27}Al RMN ALE SPECIILOR ALUMINICE ÎN FAZA LICHIDĂ, ÎN DECURSUL CRISTALIZĂRII ZEOLITULUI *Y*.

Specii aluminice	$\delta_{p.p.m.}$	Simbol
$Al(OH)_4^-$	80	Al(0 Si)
$Al(OH)_3(0Si\equiv)^-$	74	Al(1 Si)
$Al(OH)_2(0Si\equiv)_2^-$	69	Al(2 Si)
$Al(OH)_1(0Si\equiv)_3^-$	64	Al(3 Si)
$Al(0Si\equiv)_4^-$	59	Al(4 Si)

Analiza de RMN a fazei solide recoltate în decursul cristalizării indică profunde transformări ale acesteia (fig. 4). Astfel, lărgimea semnalelor

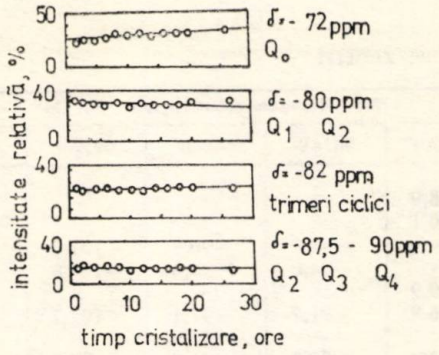


Fig. 3. Variaţia intensităţii liniilor ^{29}Si RMN din faza lichidă în decursul cristalizării zeolitului *Y*.

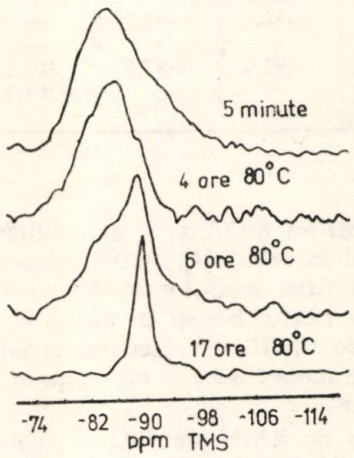


Fig. 4. Evoluţia spectrului ^{29}Si MAS RMN a fazei solide în decursul cristalizării zeolitului *X*.

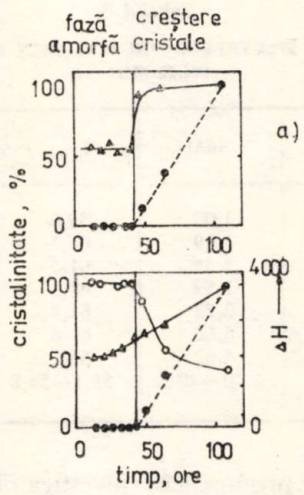


Fig. 5. Variaţia parametrilor spectrelor:
a — ^{29}Si RMN;
b — ^{27}Al RMN în decursul sintezei zeolitului ZSM-5.
Δ — intensitatea totală; O — lărgimea liniei;
● — date roentgenstructurale.

descreşte, ceea ce denotă un proces de organizare structurală a materialului amorf. În acelaşi timp, se constată că deplasările chimice pentru ^{29}Si, ^{27}Al sînt constante, fapt ce sugerează că procesul de nucleaţie are loc în faza solidă a gelului şi că cristalitele încep să crească printr-o reorganizare a fazei solide, fără a implica un transport prin faza lichidă. Spre sfîrşitul procesului, speciile aluminice din soluţie sînt progresiv incorporate în faza solidă.

Studii asemănătoare s-au făcut şi în cazul sintezei modernitului [9], zeolitului ZSM-5 [10].

Studiile de RMN privind cinetica cristalizării zeolitului ZSM-5 au indicat că spectrul ^{29}Si RMN, în gelul iniţial, cuprinde specii de la monomeri pînă la anioni silicat înlănţuiţi. Acest spectru se simplifică la un singur semnal, datorat prezenţei speciilor inelare de 4, 5 şi 6 membri, atunci cînd se adaugă alcooli, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid [10]. În ceea ce priveşte spectrul de RMN pe ^{27}Al, se remarcă faptul că aluminiul se găseşte în gelurile precursoare şi în cristalitele ZSM-5, în coordinare tetraedrică, semnalul apărînd în domeniul 52—65 p.p.m.

Lărgimea liniei, ΔH, rămîne mare şi aproape constantă în intervalul de timp, în care şi roentgenstructural apare faza amorfă, dar scade brusc, cînd cristalitele încep să crească. Deoarece raportul molar Si/Al rămîne constant în decursul cristalizării, schimbările în valoarea ΔH reflectă migrarea atomilor de Al, dată de deformarea ambianţei chimice din gel şi organizarea sa în reţeaua ZSM, în care gradientul de cîmp electric este redus.

În ciuda faptului că raportul molar Si/Al nu se schimbă, intensitatea semnalului de RMN al ^{27}Al din faza solidă creşte progresiv în decursul cristalizării. G a b e l i c a [10] a explicat acest fapt prin limita de detecţie a aparaturii actuale.

În carcasa zeoliţilor, se întîlnesc legături prin punţi de oxigen între atomii de siliciu şi atomii de siliciu şi aluminiu, fiind posibile 5 aranjamente de tip Q^n, în care n reprezintă numărul de atomi de aluminiu legaţi de atomul central de siliciu, cuprins între 0—4 (fig. 6).

Aceste deplasări chimice se regăsesc în spectrele zeoliţilor, care constau, în general, din unul pînă la cinci semnale corespunzătoare cantitativ diferitelor blocuri constructive (tabelul 2). Această constatare la care se mai adaugă şi cea privitoare la absenţa legăturilor Al—O—Al, a permis determinarea compoziţiei chimice a zeoliţilor pe baza datelor de RMN:

$$(Si/Al)_{RMN} = \sum_{n=0}^{4} I\ Si(nAl) \Big/ \sum_{n=0}^{4} \frac{n}{4} I\ Si(nAl)$$

Această relaţie este independentă de structură şi este, deci, aplicabilă tuturor zeoliţilor.

În literatură, se întîlnesc rezultate controversate în legătură cu spectrele de RMN pe ^{29}Si în zeoliţi ZSM-5. N a g y [11] a obţinut un spectru cu un semnal la —102 p.p.m. şi o bandă largă la —112 p.p.m. (denumit, ulterior, spectru de tip I), în timp de F y f e [12] a obţinut, în aceleaşi condiţii, un spectru bine rezolvat cu 8 rezonanţe, 8 poziţii neechivalente cristalografic pentru siliciu (spectru denumit, ulterior, de tip II).

Este unanim recunoscut faptul că, în spectrele de tip I, rezonanţa de la —102 p.p.m. este specifică grupărilor silanol Si—O*R*, în timp ce rezonanţa de la —112 p.p.m. este tipică unităţilor Si(OAl).

Tabelul 2

PARAMETRII SPECTRELOR 29SiMAS/RMN PE ZEOLIŢI

Zeolit	Celulă elementară	Si/Al	29Si deplasare chimică, p.p.m. din TMS				
			Si (4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
Na–*A*	$Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}27\,H_2O$	1,0	−88,9	—	—	—	—
Li–*A*(*BW*)	$Li_4Al_4Si_4O_{16}\,4\,H_2O$	1,0	−80,1	—	—	—	—
Analcit	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}\,16\,H_2O$	2,0	—	−92,0	−96,3	−101,3	−108,0
Chabazit	$Ca_5Al_{10}Si_{26}O_{72}\,40\,H_2O$	2,6	—	−94,0	−99,4	−104,8	−110,0
Gismondit	$Ca_4Al_8Si_8O_{32}\,16\,H_2O$	1,0	−89,9	—	—	—	—
Gmelinit	$Na_8Al_8Si_{16}O_{48}\,24\,H_2O$	2,0	−86,8	−91,7	−97,1	−102,7	−108,0
Laumontit	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48}\,24\,H_2O$	2,0	—	—	−92,4	—	—
Leucit	$K\,Al\,Si_2O_6$	2,0	−81,0	−85,2	−91,6	−94,7	−101,0
Losod	$Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}\,18\,H_2O$	1,0	—	—	—	—	—
Mordenit	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96}\,24\,H_2O$	5,0	—	—	−100,0	−105,5	−111,6
RHO	$(Na, Cs)_{12}Al_{12}Si_{36}O_{96}\,44\,H_2O$	3,0	—	−92,5	−97,2	−102,7	−108,0
Scolecit	$Ca_8Al_{16}Si_{24}O_{80}\,24\,H_2O$	1,5		−86,0			
			—	−88,6	−95,3	—	—
Thomsonit	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80}\,24\,H_2O$	1,0	−83,5	—	—	—	—
ZK-5	$Na_{30}Al_{30}Si_{66}Ol_{192}\,98\,H_2O$	2,2	−87,5	−92,0	−97,6	−103,5	−108,6
ZSM-5	$Na_3Al_3Si_{96}O_{192}H_2O$	31,0	—	—	—	−101,8	−111,8

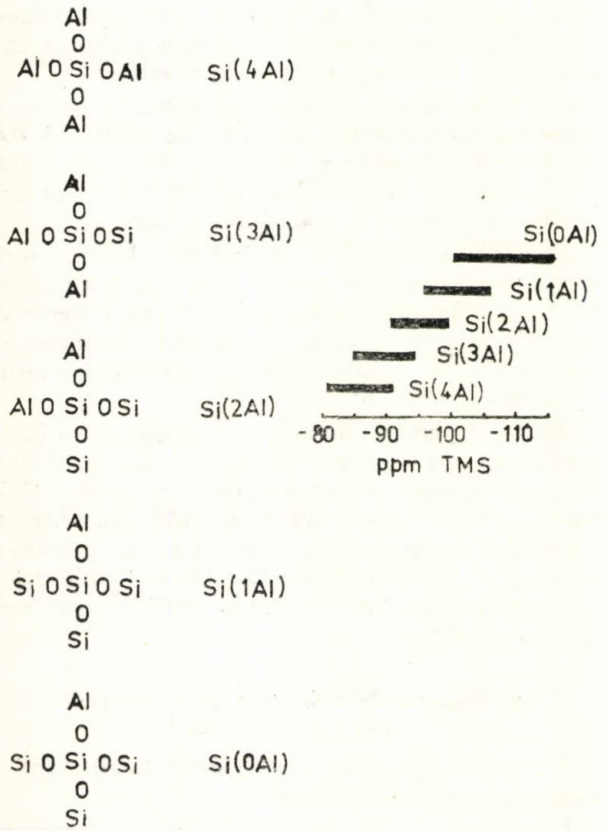


Fig. 6. Domeniul deplasărilor chimice pentru unităţile constructive Si (*n*Al) din reţeaua aluminosilicaţilor.

Boxhoorn şi Gobbi [13] au dovedit că, prin schimb ionic şi tratament termic, realizîndu-se îndepărtarea ionilor de Na^+ şi TPA^+, are loc finisarea reţelei, prin închiderea inelului de atomi de siliciu.

În felul acesta, spectrul de tip I se transformă în spectru de tip II.

Recent, s-a arătat că spectrele de RMN pe ^{29}Si la zeoliţii tip ZSM-5 nu sînt afectate numai de prezenţa grupărilor Si*OR*, ci şi de cantitatea şi starea aluminiului în zeolit [4]. Astfel, spectrele de tip I sînt caracteristice zeoliţilor ZSM-5 cu simetrie ortorombică şi relativ bogaţi în aluminiu, în timp ce spectrele de tip II sînt specifice zeoliţilor ZSM-5 cu simetrie monoclinică şi cu conţinut în aluminiu foarte redus.

Spectrele de RMN ale ^{27}Al în zeoliţi sînt mult mai simple (tabelul 3), deoarece, pentru un atom de aluminiu, în reţeaua zeolitică este posibilă doar o singură aranjare.

Tabelul 3

PARAMETRII SPECTRELOR ^{27}Al MAS RMN PE ZEOLIŢI LA 104,22 MHz [12]

Zeolit	Si/Al	$\delta_{p.p.m.}$	$\Delta\nu_{1/2}$, Hz
Na*A*	1,00	58,6	390
Na*X*	1,19	61,3	565
Na*X*	1,35	61,5	671
Na	1,59	61,3	672
Na	2,73	61,4	537
NH_4–Y	6,62	61,6	549
Mordenit	6,62	55,1	610
ZSM-5	20–40	51,5–54,8	700

Finеţea şi profunzimea investigaţiilor de RMN se evidenţiază şi prin analiza spectrului ^{27}Al RMN pe silicalit, zeolit izostructural cu ZSM-5.

Analiza chimică nu decelează prezenţa aluminiului în silicalit. Spectrul de RMN nu numai că indică prezenţa aluminiului în coordinare tetraedrică, dar prezintă, surprinzător, şi o structură fină cu două componente, care indică două poziţii cristalografice neechivalente pentru aluminiul din structura silicalitului.

Rezultatele aplicării metodei de RMN privind cristalizarea zeoliţilor au permis creşterea diversi-

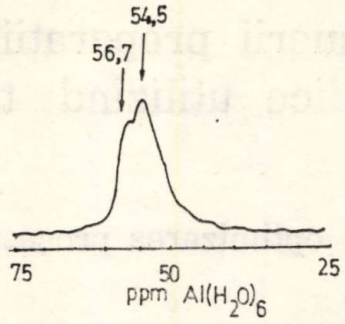


Fig. 7. Spectrul în înaltă rezoluție ^{27}Al MAS RMN pe silicali la 104, 22 MHz.

tății structurale zeolitice, prin influențarea convenabilă a procesului de agregare cristalină și o cunoaștere mai profundă a structurii, fapt ce a permis extinderea paletei domeniilor de utilizare.

Bibliografie

1. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÎLBĂ, N., VASILE, A., RUSU, R. și VLĂDESCU, L., „Site moleculare zeolitice", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986.
2. LIPPMAA, E., ALLA, M., PEHK, T. Y. și ENGELHARDT, G., J. Am. Chem. Soc., nr. 100, 1978, p. 1 929.
3. POPOVICI, E., Teză de doctorat, Universitatea Al. I. Cuza, Iași, 1973.
4. BARRER, R. M., „Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London, 1982.
5. KLINOWSKI, J., „Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites", Pergamon Press, Ltd., 1984.
6. MÜLLER, D., HOEBBEL, D. și GESSNER, W., Chem. Phys. Lett. nr. 84, 1981, p. 25.
7. DEROUANE, E. G., NAGY, J. B., GABELICA Z. și BLOM, N., Zeolites, nr. 2, 1982, p. 299.
8. DEWAELE, N., BODART, P., GABELICA, Z. și NAGY, J. B., Acta Chimica Hungarica, 119, nr. (2—3), 1985, p. 233.
9. BODART, P., GABELICA, Z., NAGY, J. B. și DEBRAS, G., NATO ASI, Ser. E, nr. 80, 1984, p. 211.
10. GABELICA, Z., NAGY, J. B., DEBRAS, G. și DEROUANE, E. G., Acta Chimica Hungarica, 119, nr. 2—3, 1985, p. 275.
11. NAGY, J. B., GABELICA, Z. și DEROUANE, E. G., Zeolites, nr. 3, 1983, p. 43.
12. FYFE, C. A., GOBBI, G. C., KLINOWSKI, J. și THOMAS, J. M., J. Phys. Chem., nr. 86, 1982, p. 1 247.
13. BOXHOORN, G. și GOBBI, G. C., Zeolites, nr. 4, 1984, p. 15.
14. FYFE, C. A., GOBBI. G. C. și KLINOWSKI, J., Nature (London), nr. 296, 1982, p. 530.

Intrat în redacție: 10.III.1988

cronică

În zilele de 21 și 22 octombrie 1988 s-au desfășurat lucrările celui de-al IV-lea Simpozion național de „Inginerie a proceselor chimice", organizat de Combinatul de Îngrășăminte Chimice Piatra-Neamț, Comisia inginerilor și tehnicienilor, în colaborare cu Combinatul de Fibre Sintetice — Săvinești, Comisia inginerilor și tehnicienilor, și Facultatea de Tehnologie Chimică a Institutului Politehnic — Iași și cu sprijinul Comitetului Județean de Partid Neamț și al Comitetului Municipal de Partid Neamț.

Lucrările simpozionului au prilejuit un larg schimb de experiență celor 150 de participanți din învățămînt, cercetare și producție. La deschiderea lucrărilor, au fost prezenți: Ion Constantinescu, secretar al Comitetului Județean Neamț al P.C.R., Adrian Cărăbeț, director al Combinatului de Îngrășăminte Chimice Piatra-Neamț, Anișoara Bold, decan al Facultății de Tehnologie Chimică — Iași, Constantin Calistru, profesor la Institutul Politehnic — Iași.

Conferințele prezentate în ședința de deschidere au subliniat importanța ingineriei proceselor chimice, ca ramură relativ recentă a ingineriei chimice. S-au precizat principiile și obiectivele ingineriei proceselor chimice tehnologice și sarcinile inginerului chimist contemporan.

În continuarea lucrărilor simpozionului, referatele au fost prezentate în patru secțiuni: I) „Probleme actuale ale ingineriei proceselor chimice"; II) „Ingineria proceselor chimice anorganice"; III) „Ingineria proceselor chimice organice"; IV) „Aspecte mecano-energetice, de protecție anticorosivă și de poluare în procesele chimice".

Referatele susținute în cadrul secțiunii I au evidențiat rezultatele modelării și simulării proceselor de sinteză a amoniacului și a acidului azotic, a conducerii prin intermediul calculatorului de proces a tehnologiei de obținere a CaC_2, au analizat cercetările legate de inginerie chimică a proceselor de sinteză a acidului clorhidric, a bioxidului de mangan electrolitic, a oxidului de magneziu, a procesului de descompunere nitrică a deșeului de oase calcinate, a obținerii catalizatorilor și a recuperării unor materiale din catalizatorii uzați.

În cadrul secțiunii a II-a, referatele prezentate au vizat elaborarea modelelor macrocinetice simple și combinate ale proceselor de schimb ionic, utilizarea microcalculatoarelor la stabilirea bilanțurilor reale în instalația de acid azotic diluat, au analizat rezultatele cercetărilor privind sinteza substanțelor luminiscente, a cromatului de litiu, procedeul de concentrare a acidului silicic.

O importantă contribuție au adus-o lucrările referitoare la recuperarea și valorificarea nămolurilor menajere, a produselor secundare și deșeurilor din procesul de obținere a sărurilor de magneziu, din procesele de decapare și zincare a profilelor metalice, la valorificarea catalizatorilor uzați, și la recuperarea platinei din nămolurile de la instalația de acid azotic.

Lucrările prezentate în cadrul secțiunii a III-a s-au referit la elemente de inginerie, la procesul de purificare a alcoolului etilic anhidru obținut din acetaldehidă, la perfecționarea tehnologiei de obținere a acetatului de N-butil, la sinteza nitrazepamului. S-au prezentat rezultatele cercetărilor din domeniul catalizatorului de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren, ale studiului eliminărilor B din acetaldehidcianhidrină și acetoncianhidrină ale transpoziției Beckmann cu aciditate redusă.

Lucrările de protecție anticorosivă și de poluare din cadrul secțiunii a IV-a au tratat posibilitățile de regenerare a soluțiilor uzate, de reducere a consumurilor de energie și de folosire a electroliților cu autoreglare la cromarea electrolitică. Au fost prezentate procesele de coroziune în cadrul instalațiilor de uree, în sistemul etilenglicol—apă, în soluție de bromură de litiu, în instalațiile petrochimice. Au fost analizate rezultatele cercetărilor privind realizarea protecțiilor anticorosive.

În afara referatelor analizate în cadrul secțiunilor, un număr de zece lucrări au fost prezentate în poster.

Bogata tematică abordată demonstrează creșterea importanței acordate ingineriei proceselor chimice în țara noastră.

PAUL VASILESCU
IULIANA VOIN
CRISTIAN MAXIM
MIHAELA PATRICIU

Studiul depunerii preparaţiilor pe fire poliamidice utilizînd trasorii radioactivi

II. Date privind optimizarea procesului

C.Z.: 677.494.675.681.5.019.23

Se prezintă o metodă de determinare industrială a gradului şi uniformităţii depunerii preparaţiilor pe firele textile sintetice şi naturale, utilizînd radiotrasorii. Metoda prezintă importanţă economică, furnizînd date pentru determinarea parametrilor optimi ai procesului industrial de uleiere, ducînd la consumuri specifice reduse de materii prime şi energie.

A method using radiotracers for the industrial measurement of the degree and uniformity of the deposition of preparations on synthetic and natural textile fibers is presented. The method is of economic importance since it provides data for the industrial oiling process, leading to reduced specific consumptions of raw materials and energy.

Представлен промышленный метод определения степени и однородности нанесения препараций на текстильные, синтетические и натуральные нити, с использованием радиоактивных индикаторных соединений. Метод отличается экономическим значением, т.к. поставляет данные для определения оптимальных параметров промышленного процесса замасливания, что приводит к снижению удельных расходов сырья и энергии.

Încărcarea fibrelor cu electricitate statică, datorită frecării pe diferite piese ale maşinilor, creează dificultăţi mari în prelucrarea textilă [1].

Tratamentele de avivare şi antistatizare, care se aplică, în general, tuturor firelor chimice, produc apropierea filamentelor care formează firul şi creează o peliculă de protecţie în jurul lui, reducînd astfel frecările cu piesele maşinilor textile. În funcţie de fineţea filamentelor elementare, aceste tratamente, care sînt ultimele în procesul tehnologic de fabricare a firelor, trebuie să ducă la o încărcare cu 1,0—3% produs.

Gradul de uleiere variază în funcţie de natura polimerului, fineţea fibrei, temperatura şi umiditatea din secţia respectivă, vitezele de rotaţie a rolelor de uleiere, viteza de filare, etc. [2—6].

Alegerea justă a parametrilor este foarte dificilă, datorită dependenţei gradului de uleiere de un număr de factori, atît de mare şi variat.

Într-o lucrare anterioară [6], s-a prezentat influenţa naturii şi a concentraţiei preparaţiilor asupra cantităţii şi uniformităţii de depunere a acestora pe firele poliamidice, tip mătase.

Această lucrare prezintă o încercare de corelare a parametrilor mecanici (vitezele de turaţie a rolelor cu factorii chimici) (concentraţia şi natura uleiului), în scopul optimizării procesului.

Partea experimentală

a. Materiale utilizate. S-au utilizat fir: poliamidă, tip mătase: 44, 67 şi 110 dtex; uleiuri: Syntofil, Syntofil K_{11}, Filapan, Duron. Acestea sînt amestecuri de uleiuri parafinice rafinate, esteri graşi şi derivaţi antistatici.

Dispozitivul utilizat pentru uleiere este o unitate dintr-o linie industrială şi este reprezentat schematic în figura 1. Mişcarea tamburilor din cele două cuve (de umezire şi de uleiere) se face în sens invers mişcării firului, uleiul antrenat prin tensiunea superficială de la periferia tamburului (rolei) este transferat (în parte) firului în punctul de contact. S-au experimentat mai multe variante ale vitezei de rotaţie a rolelor din cele două cuve (de umezire şi de uleiere).

b. Marcarea radioactivă a uleiurilor. Uleierea a fost efectuată cu emulsii ulei — apă, uleiurile fiind trasate cu radioelementul ^{82}Br, în forma chimică brombenzen.

Chim. PAUL VASILESCU şi chim. IULIANA VOIN, ICECHIM—Bucureşti. Ing. CRISTIAN MAXIM şi ing. MIHAELA PATRICIU, Întreprinderea de Fire şi Fibre Poliamidice — Roman.

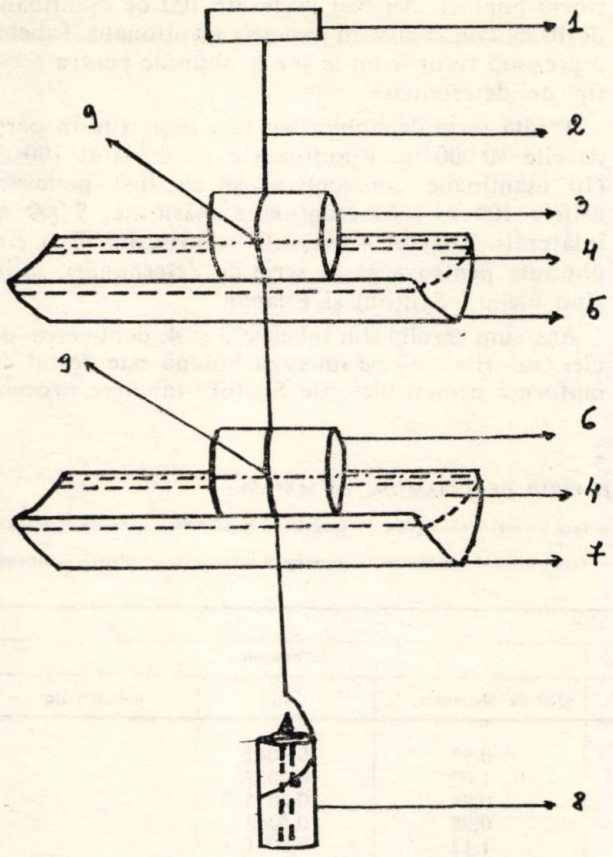


Fig. 1. Unitate dintr-o linie industrială de uleiere:
1 — filieră; *2* — fir poliamidic; *3* — tambur umezire; *4* — emulsie; *5* — cuvă umezire; *6* — tambur uleiere, *7* — cuvă uleiere; *8* — bobină; *9* — arc contact fir-tambur.

c. Măsurători şi controlul repartiţiei uleiului pe fir. Dozarea uleiului depus pe fir a fost realizată pe eşantioane de fir prelevate definite prin lungime (10 şi 100 m) şi greutate constante, în serii de 10—250, raportate la probe martor, utilizînd tehnica numărării scintilaţiilor emise de radioelementul ^{82}Br, cu sonde cu cristale scintilatoare NaI (Tl).

Pentru fiecare măsurătoare, cantitatea de ulei depus pe fir s-a calculat pornind de la formula:

$$g = G\frac{A - F}{A' - F} \qquad (1)$$

unde:

g este greutatea uleiului din eşantion, g;
G — greutatea uleiului martor, g;
A — activitatea măsurată pe eşantion (impulsuri / 12 sau 30 s);
A' — activitatea măsurată în proba martor (impulsuri / 12 sau 30 s);
F — fondul natural de radiaţii (impulsuri / 12 sau 30 s).

Gradul de uleiere (%) s-a calculat prin raportarea la greutatea medie a eşantionului de fir:

$$\%\ \text{ulei} = \frac{g}{M} \cdot 100 \qquad (2)$$

unde,

g este greutatea uleiului din eşantion, g;
M — greutatea eşantionului de fir, calculată pornind de la titrul firului.

Din rezultatele numerice ale analizelor s-au calculat: $\overline{m}$ (media aritmetică a gradului de uleiere), σ (abaterea standard) şi *c.v.* (coeficientul de variaţie).

Rezultate şi discuţii

Tabelul 1 prezintă influenţa masei reale a eşantioanelor asupra dispersiei gradului de depunere a uleiurilor. Se constată că masa reală a fiecărui eşantion nu modifică dispersia rezultatelor, adică, din punct de vedere practic, eventualele neuniformităţi în depunerea de ulei nu se datoresc acesteia.

Tabelul 1

INFLUENŢA MASEI REALE A EŞANTIOANELOR ASUPRA DISPERSIEI GRADULUI DE DEPUNERE A ULEIURILOR

Nr. crt.	Ulei	Titru (67 dtex)			
		greutate, g		grad de depunere, %	
		medie *	reală **	mediu'	real''
1	Santofil y	2,048	2,089	0,67	0,66
2			2,087	0,67	0,66
3			2,079	0,59	0,58
4			2,062	0,52	0,51
5			2,086	0,92	0,90
6			2,079	0,73	0,72
7			2,068	0,91	0,90
	Parametri statistici		$\overline{m}$ =	0,71	0,70
			σ =	0,15	0,14
			c.v. =	0,21	0,20
1	Filapan	2,048	2,101	1,49	1,45
2			2,098	1,54	1,50
3			2,061	1 51	1,50
4			2,061	1,28	1,28
5			2,084	1,74	1,71
6			2,075	1,19	1,18
7			2,110	1,55	1,51
	Parametri statistici		$\overline{m}$ =	1,47	1,44
			σ =	0,18	0,17
			c.v. =	0,1244	0,1197

Obs: * = calculată din titrul firului; ** = determinată prin cîntărire; ' = calculat prin raportare la G_{medie}; '' = calculat prin raportare la $G_{reală}$.

Valoarea numerică a gradului de depunere este media aritmetică a patru măsurători de activitate pentru fiecare eşantion, la care s-a calculat dispersia (s^2), abaterea standard (σ), şi coeficientul de variaţie (*c.v.*). Comparînd cu ajutorul testului Fisher varianţa fiecărei determinări cu varianţa seriei de 25 de prelevări consecutive pe bobină, se constată că testul este, în toate cazurile, semnificativ (prag de semnificaţie 5%), adică uleiul se depune neuniform de-a lungul lungimii firului. Acest lucru este valabil pentru toate uleiurile [6] şi pentru oricare din variantele propuse privind viteza de rotaţie a rolelor de umezire şi de uleiere. Rezultatele sînt în acord cu acelea ale lui Vidal [5], care a uleiat fir de Nylon 66, Textralized, 100 denieri, cu uleiurile tip Soprolock MN4 şi Lissolfix V4.

Tabelul 2 exemplifică cele afirmate pentru două serii a 25 de eşantioane prelevate consecutiv pe bobină, utilizînd două tipuri de uleiuri: Syntofil şi Filapan.

Pentru a urmări uniformitatea depunerii în cuprinsul unei bobine, s-a procedat la împărţirea în secţiuni şi s-au prelevat probe din aceste secţiuni.

S-au utilizat mai multe variante de concentraţii ale emulsiilor uleiante.

Bobinele au fost împărţite în părţi sensibil egale, în două moduri:

a. o serie de bobine au fost împărţite în 5 părţi: exteriorul bobinei, 1/4, 1/2, 3/4 din bobină şi interiorul bobinei. Au fost prelevate 100 de eşantioane de 10 m, consecutiv, în punctele menţionate. Tabelul 3 prezintă valorile lui $\overline{m}$ şi *c.v.* obţinute pentru acest tip de determinări.

b. altă serie de bobine au fost împărţite în părţi de cîte 10 000 m. Eşantioanele au măsurat 100 m (10 eşantioane consecutive) şi au fost prelevate astfel: 100 m $\times$ 10 eşantioane măsurate, 9 000 m înlăturaţi. Tabelul 4 prezintă valorile lui $\overline{m}$ şi *c.v.* obţinute pentru această serie de determinări, utilizînd uleiuri Syntofil şi Filapan.

Aşa cum rezultă din tabelele 3 şi 4, depunerea de ulei (valorile *c.v.*) pe întreaga bobină este destul de uniformă pentru uleiurile Syntofil (abatere procen-

Tabelul 2

UNIFORMITATEA DE DEPUNERE A ULEIULUI PE FIRUL DE POLIAMIDĂ, TIP MĂTASE:

a. 44 dtex, emulsie ulei Syntofil–apă 11,5% ulei, — faza umezire, 11,5% ulei — faza uleiere, 7 turaţii/min. — umezire, 8 turaţii/min. — uleiere, eşantioane de 100 m;

b. 67 dtex, emulsie ulei Filapan–apă 11,8% ulei — faza umezire, 15,8% ulei — faza uleiere, 7 turaţii/min. — umezire, 9 turaţii/min. — uleiere, eşantioane de 10 m.

Nr. crt.	Ulei					
	a. Syntofil			*b.* Filapan		
	grad de depunere, %	*c.v.*	uniformitate	grad de depunere, %	*c.v.*	uniformitate
1	0,53	0,0041		0,93	0,0042	
2	0,33	0,0040		1,07	0,0039	
3	0,46	0,0040		0,98	0,0035	
4	0,44	0,0039		0,98	0,0043	
5	0,47	0,0039		1,12	0,0041	
6	0,43	0,0041		0,93	0,0040	
7	0,46	0,0039		0,98	0,0040	
8	0,47	0,0041		0,88	0,0039	
9	0,40	0,0041	$\overline{m} = 0{,}45\%$	0,93	0,0037	$\overline{m} = 0{,}87\%$
10	0,42	0,0035	$\sigma = 0{,}04$	0,93	0,0035	$\sigma = 0{,}11$
11	0,44	0,0037	*c.v.* = 0,0888	0,88	0,0041	*c.v.* = 0,1258
12	0,48	0,0039		0,93	0,0041	
13	0,49	0,0039		0,83	0,0041	
14	0,42	0,0040		0,93	0,0039	
15	0,49	0,0039		0,88	0,0039	
16	0,47	0,0038		0,83	0,0038	
17	0,43	0,0037		0,83	0,0042	
18	0,42	0,0035		0,73	0,0041	
19	0,48	0,0037		0,73	0,0038	
20	0,38	0,0037		0,83	0,0037	
21	0,40	0,0039		0,68	0,0039	
22	0,44	0,0035		0,73	0,0039	
23	0,44	0,0041		0,73	0,0038	
24	0,47	0,0045		0,78	0,0041	
25	0,58	0,0043		0,73	0,0042	

Tabelul 3

DEPUNEREA DE ULEI PE FIRELE POLIAMIDICE, 67 DTEX, ULEI SYNTOFIL

11 turaţii/min — umezire, 6,5 turaţii/min. — uleiere

Concentraţie emulsie	Exterior bobină		1/4		1/2		3/4		Interior bobină	
	$\overline{m}$	*c.v.*	$\overline{m}$	*c.v.*	$\overline{m}$	*c.v.*	$\overline{m}$	*c.v.*	$\overline{m}$	*c.v.*
11,8% umezire	0,56	0,035	0,56	0,001	0,62	0,032	0,67	0,029	0,59	0,033
11,8% uleiere	bobina = 176 000 m									
13,6% umezire	0,76	0,105	0,82	0,036	0,85	0,035	0,86	0,034	0,83	0,048
13,6% uleiere	bobina = 142 000 m									
15,2% umezire	0,55	0,054	0,82	0,048	0,64	0,046	0,78	0,038	0,80	0,025
15,2% uleiere	bobina = 88 800 m									

Tabelul 4

DEPUNEREA DE ULEI PE FIRE POLIAMIDICE, 67 DTEX:

a. ulei Syntofil, 9,6% umezire, 9,6% uleiere, 7 turații/min. — umezire, 12 turații/min. — uleiere;
b. ulei Filapan, 11,8% umezire, 15,8% uleiere, 7 turații/min. — umezire, 9 turații/min. — uleiere

Ulei	Desfășurare bobină, m	Uniformitate depunere		
		$\overline{m}$, %	σ	*c.v.*
Syntofil	10 000	0,64	0,11	0,1719
	20 000	0,66	0,07	0,1112
	30 000	0,70	0,09	0,1318
	40 000	0,64	0,10	0,1584
	50 000	0,59	0,04	0,0776
	60 000	0,68	0,12	0,1811
	70 000	0,73	0,12	0,1617
	80 000	0,81	0,06	0,0770
	90 000	0,78	0,05	0,0724
	100 000	0,80	0,07	0,0892
	110 000	0,76	0,10	0,1315
Filapan	10 000	0,76	0,20	0,2750
	20 000	0,75	0,15	0,1941
	30 000	0,70	0,10	0,1434
	40 000	0,69	0,19	0,2875
	50 000	0,73	0,20	0,2846
	60 000	0,81	0,24	0,2920
	70 000	0,67	0,24	0,3697
	80 000	0,78	0,13	0,1666
	90 000	0,63	0,08	0,1326
	100 000	0,66	0,16	0,2465

tuală sub 10%) și mai puțin uniformă pentru uleiurile Filapan (abatere procentuală 13—35%). Uniformitatea de depunere este, deci, dependentă de natura uleiului [6]. V i d a l [5], utilizînd uleiuri tip Soprolock MN4, observă că gradul de depunere a uleiului nu este constant de la exterior către interiorul bobinei.

Tabelele 5—7 furnizează date pentru determinarea parametrilor optimi ai procesului industrial de uleiere.

Urmărind tabelele 5—7, se observă că, există o corelație între natura și concentrația uleiului, finețea firului și vitezele de rotație a rolelor, ducînd la obținerea unor valori optime ale depunerii de ulei. Utilizarea unui anumit tip de ulei, pentru o anumită finețe a firului necesită o corelare între concentrația uleiului și vitezele de rotație a rolelor din cuvele de preparație. Uleiurile Syntofil, de concentrații egale sau diferite, se depun uniform și în domeniul cerut la anumite valori ale vitezei de rotație a rolelor, în funcție de finețea firului. Uleiurile Filapan necesită aceleași condiții, dar depunerea lor este mai neuniformă. Literatura de specialitate [3—5] indică modificarea depunerii de ulei pe firele sintetice, cu modificarea vitezei de rotație a rolelor din cuvele de preparație.

Tabelul 5

ULEIEREA FIRELOR POLIAMIDICE, TIP MĂTASE, 44 DTEX, LUNGIME ARC CONTACT FIR-TAMBUR ~ 2 cm, VITEZA DE ÎNFĂȘURARE 800 m/min.

Ulei					
	Syntofil		Filapan		
11—12% umezire 11—12% uleiere	11,5—13,4% umezire 21,5—22,5% uleiere		12—13% umezire 12—13% uleiere		
7 tur./min. umezire 8 tur./min. uleiere	7—8 tur./min. umezire 6,5—7,5 tur./min. uleiere		5 tur./min. umezire 11 tur./min. uleiere		
$\overline{m}$, %	uniformitate, %	$\overline{m}$, %	uniformitate, %	$\overline{m}$, %	uniformitate, %
0,33—0,58	92	0,97—1,05	92	0,83—1,06	69—87

Tabelul 6

ULEIEREA FIRELOR POLIAMIDICE, TIP MĂTASE, 67 DTEX, LUNGIME ARC CONTACT FIR-TAMBUR ~ 2 cm, VITEZA DE ÎNFĂȘURARE 800 m/min.

Ulei					
Syntofil		Filapan			
9,6—19,2% umezire 9,6—19,2% uleiere		12—13% umezire 12—13% uleiere		11—12% umezire 15—16% uleiere	
7—11 tur./min. umezire 6,5—12 tur./min. uleiere		7 tur./min. umezire 12 tur./min. uleiere		7 tur./min. umezire 9 tur./min. uleiere	
$\overline{m}$, %	uniformitate, %	$\overline{m}$, %	uniformitate, %	$\overline{m}$, %	uniformitate, %
0,6—1,2	85—96	1,35—1,73	72—92	0,63—0,81	64—87

Tabelul 7

ULEIEREA FIRELOR POLIAMIDICE, TIP MĂTASE, 110 DTEX, LUNGIME ARC CONTACT FIR-TAMBUR ~ 2 cm, VITEZA DE ÎNFĂŞURARE 800 m/min.

Ulei							
Syntofil				Syntofil K11		Duron	
11—12% umezire 20—23% umezire		20—21% umezire 20—21% uleiere		15—16 umezire 20% uleiere		13—14% umezire 18—19% uleiere	
9 tur./min. umezire 13,5 tur./min. uleiere		14 tur./min.umezire 7 tur./min. uleiere		12 tur./min. umezire 8 tur./min. uleiere		12 tur./min. umezire 8 tur./min. uleiere	
$\overline{m}$ %	uniformitate %	$\overline{m}$ %	uniformitate %	$\overline{m}$ %	uniformitate %	$\overline{m}$ %	uniformitate %
0,79—1,38	90—91	1,86—1,99	95—97	0,81—1,06	90—96	0,45—0,78	79—88

Rezultă din lucrare că, în scopul reducerii consumurilor specifice de materii prime, este interesantă utilizarea concentraţiilor mici şi egale în cuvele de preparaţie, asociate cu diferenţă mai mare între vitezele de rotaţie a rolelor (viteza de rotaţie a rolei din cuva de umezire mai mică).

Concluzii

Acest studiu a permis elaborarea unei metode de determinare industrială a gradului şi uniformităţii depunerii preparaţiilor, atît pe firele textile sintetice, cît şi pe cele naturale.

Metoda se bazează pe trasarea radioactivă a uleiurilor cu un radioelement, într-o formă chimică adecvată.

Din această lucrare, rezultă că uniformitatea depunerii preparaţiilor este influenţată de natura uleiului, iar pentru o anumită finețe a firului, parametrii mecanici optimi de uleiere trebuie corelaţ cu concentraţia uleiurilor.

Această metodă prezintă importanţă economică prin determinarea parametrilor optimi ai procesului industrial de uleiere, putînd duce, după optimizare, la economii importante, ca urmare a reducerii consumurilor specifice de materii prime şi energie.

Bibliografie

1. LUPU, A. şi BOSICĂ, S., „Fibre sintetice, chimie şi tehnologie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
2. * * * Fibre sintetice, Lucrare elaborată de un colectiv din secţia Fibre sintetice a ICECHIM, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1960.
3. BOBETH, W., HEGER, A. şi MÜNCH, H., Faserforsch u Textil. Tech. **14**, 1963, p. 281.
4. BUILLON, B., GAVET, L. şi ROCHAS, P., L'industrie textile, nr. 1022, 1973.
5. VIDAL, J. P., L'industrie textile, nr. 954, 1967.
6. VASILESCU, P., VOIN, I., MAXIM, C. şi PATRICIU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 3, 1986.

Intrat în redacţie: 14.VII. 1987

Centrul de Chimie Fizică — ICECHIM — Bucureşti şi Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării ICITPR — Ploieşti, organizează la Bucureşti, în ziua de 16 iunie 1989, în localul Academiei Republicii Socialiste România, orele 8,30, a 14-a ediţie a mesei rotunde cu tema:

„Date de echilibre între faze"

Cei ce doresc să participe la această masă rotundă sînt rugaţi să transmită titlul lucrării şi adresa exactă a autorilor pînă la data de 29 aprilie 1989, tov. dr. doc. D. I. Marchidan, CCF-ICECHIM, Splaiul Independenţei 202, Bucureşti 77208. Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice vor fi comunicate ulterior.

ILIE SIMINICEANU

Reducerea consumului de gaz metan la fabricarea amoniacului

C.Z.: 661.51

În lucrare se efectuează atît analiza cît şi sinteza procesului tehnologic de fabricare a amoniacului din gaz natural. Se stabilesc ecuaţiile de bilanţ pentru fiecare proces component. Prin sinteza procesului tehnologic, se obţin ecuaţii de bilanţ pentru întreaga instalaţie, care corelează debitele molare ale materialelor iniţiale (gaz natural, abur, aer) cu debitele materialelor de ieşire (amoniac, gaze de purjă) şi parametrii măsuraţi în fiecare proces. Pe baza acestor ecuaţii, testate în prealabil pe o instalaţie industrială, sînt evaluate performanţele (consumul specific, productivitatea) unor variante perfecţionate ale procedeului actual. Consumul de gaz natural tehnologic, de pildă, poate fi redus cu 6,3—11,7%.

The paper deals with the analysis and the synthesis of the method of ammonia manufacturing from natural gas. The balance equations for each constituent process are established. By the synthesis of the process, balance equations for the whole plant are obtained. These equations correlate the molar flow of the feeds (natural gas, steam, air), the flow of the output materials (ammonia, purging gas) and the parameters measured in each process. Starting from these equations tested beforehand on a large scale plant, the performances (specific consumption, yield) of certain improved variants of the present process are evaluated. The technological consumption of natural gas may, for instance, be reduced by 6.3—11.7%.

В работе проводится как анализ, так и синтез технологического процесса производства аммиака из природного газа. Устанавливаются уравнения баланса для каждого из составляющих процессов. Путём синтеза технологического процесса получают уравнения баланса для всей установки, которые коррелируют молярные расходы исходных материалов (природный газ, пар, воздух) с расходами конечных материалов (аммиак продувочные газы) и замеряемыми для каждого процесса параметрами. На основе этих уравнений, предварительно проверенных на промышленной установке, оценены лучшие показатели (удельные расходы, производительность) некоторых усовершенствованных вариантов настоящего метода. Например, потребление технологического природного газа может быть снижено на 6,3—11,7%.

Amoniacul se fabrică în cantităţi foarte mari, fiind folosit ca sursă de azot pentru agricultură. Pe plan mondial, peste 80% din hidrogenul necesar sintezei amoniacului se obţine din gaz natural. Faţă de celelalte alternative — reformarea hidrocarburilor superioare, oxidarea fracţiunilor grele petroliere, gazeificarea cărbunilor, electroliza apei — obţinerea gazului de sinteză prin reformarea catalitică a gazului natural implică cele mai reduse cheltuieli de investiţii şi cele mai mici consumuri energetice [1]. În ţara noastră, întrega producţie de amoniac, se bazează pe gaz metan [2]. De menţionat că prima instalaţie de amoniac din gaz metan din Europa a fost construită în anul 1936, în România, la Tîrnăveni.

În instalaţiile actuale de amoniac, gazul natural constituie atît materie primă, cît şi combustibil în cuptorul de reformare şi la generare a aburului. În general, gazul natural tehnologic reprezintă 2/3, iar cel combustibil 1/3 din total. În tabelul 1, este prezentat bilanţul energetic al unei fabrici conven-

Dr ing. ILIE SIMINICEANU, Institutul Politehnic — Iaşi Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

BILANŢUL ENERGETIC AL UNEI FABRICI DE AMONIAC DE 1 200 t NH_3/24 h [3]

Energii intrate, 10^6 kJ/t NH_3		Energii ieşite, 10^6 kJ/t NH_3	
Gaz natural	37,3	amoniac produs (la −33°C)	18,4
Energie electrică	0,2	abur	3,4
		energie electrică	0,1
		pierderi la:	
		obţinerea gazului de sinteză	10,6
		comprimare	2,6
		sinteză	2,4
Total	37,5	total	37,5

ţionale de amoniac din gaz natural, cu performanţe etalon, la nivelul mondial al acestui deceniu [3].

Potrivit datelor din tabelul 1, gazul natural este purtătorul a 99,5% din energia consumată. De aceea, reducerea consumurilor specifice de materii prime şi de energie în industria amoniacului înseamnă, de fapt, micşorarea consumului de gaz natural.

În majoritatea fabricilor de amoniac din lume şi, implicit, în cele din ţara noastră, consumurile reale sînt mai mari decît cele din tabelul 1. De aceea, şi datorită capacităţilor mari de producţie, consumurile energetice totale sînt uriaşe. Astfel, în anul 1981, consumul mondial de energie în industria amoniacului, care producea circa 90 mil. t azot, era echivalent cu aproape 90 mil. t petrol brut. La asemenea cantităţi, reducerea consumului specific cu numai cîteva procente înseamnă economii considerabile.

În această lucrare, se prezintă o metodă originală de evaluare a posibilităţilor de reducere a consumului de gaz metan tehnologic în instalaţiile de amoniac. Metoda are la bază analiza şi sinteza procesului tehnologic, folosind modele matematice de bilanţ şi mărimi măsurate într-o instalaţie standard.

1. Analiza procesului tehnologic

În ţara noastră, sînt în funcţiune 18 instalaţii de amoniac şi alte două linii sînt în construcţie [2]. Aceste instalaţii sînt de 5 tipuri, din generaţii diferite şi de nivel tehnic diferit. Dintre instalaţiile în funcţiune, cele mai multe — 13 reprezentînd 87% din capacitatea instalată — includ următoarele etape ale fluxului principal: comprimarea gazului metan la 3—4 MPa şi desulfurarea acestuia; reformarea primară a metanului cu abur; introducerea aerului şi reformarea secundară; conversia oxidului de carbon în două trepte; îndepărtarea CO_2 prin absorbţie în soluţii activate de K_2CO_3; purificarea fină a gazului de sinteză prin metanare; comprimarea gazului de sinteză la 15—32 MPa; sinteza şi separarea amoniacului prin lichefiere; recircularea reactanţilor netransformaţi. O parte din gazele netransformate sînt eliminate din ciclu, pentru a evita acumularea inertelor. Gazele de purjă sînt, de obicei, valorificate prin ardere în cuptorul reformerului primar. În figura 1, este redată schema bloc a instalaţiilor convenţionale de acest tip.

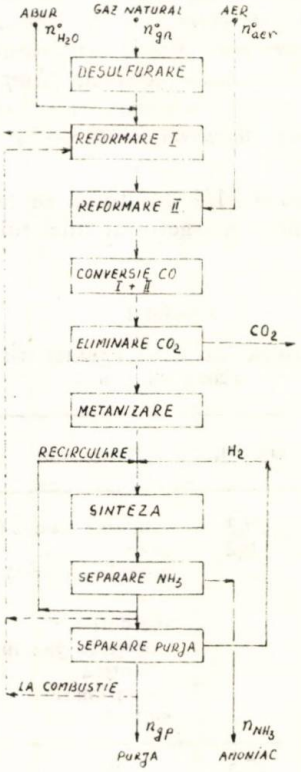


Fig. 1. Schema bloc a procesului tehnologic.

Aceste instalaţii sînt printre cele mai perfecţionate din industria chimică: practic, toate procesele chimice componente sînt catalitice, se folosesc compresoare centrifugale acţionate de turbine cu abur, efectele termice sînt valorificate în cadrul unei scheme energotehnologice puternic integrate. Şi totuşi, mai există rezerve.

În figura 1, este prevăzută şi o etapă de prelucrare a purjei, în vederea separării şi recirculării hidrogenului, care nu există încă în instalaţiile industriale. Această completare a liniei convenţionale afectează regimul tehnologic al întregii instalaţii, deoarece o cantitate suplimentară de hidrogen la sinteze cere ca mărirea debitului de aer la raportul H_2/N_2 să rămînă cel stoichiometric. Analiza cantitativă a influenţei recirculării hidrogenului din purjă asupra performanţelor instalaţiei reprezintă aspectul aplicativ principal al acestei lucrări.

În cadrul analizei procesului tehnologic, este studiat fiecare proces component, folosind modele matematice. Aceste modele au fost stabilite şi prezentate în lucrări anterioare [4—12]. În tabelul 2, sînt prezentate rezultatele aplicării acestor modele în care s-au introdus mărimile măsurate într-o instalaţie industrială ce corespunde schemei din figura 1.

Ecuaţiile de calcul din tabelul 2 permit calculul gradelor reale de transformare în funcţie de mărimile măsurate direct, sub forma fracţiilor molare raportate la gazul „uscat". Mărimea $X^{0*}_{CH_4}$ se determină cu relaţia [9]:

$$X^{0*}_{CH_4} = \sum_{1}^{4} X^{0}_{C_jH_{2j+2}} + \sum_{2}^{4} X^{0}_{C_jH_{2j}} \qquad (1)$$

În instalaţia analizată, materia primă a avut compoziţia: 91,80% CH_4; 3,50% C_2H_6; 1,50% C_3H_8; 1,00% C_4H_{10}; 1,01% CO_2; 0,60% N_2 şi 0,59% CO_2. În aceste condiţii, din relaţia (1) rezultă $X^{0*}_{CH_4} = 1{,}073$. Pentru un gaz metan pur $X^{0*}_{CH_4} = X^{0}_{CH_4} = 1{,}00$. Concentraţiile folosite în tabelul 2 reprezintă valori medii statistice ale determinărilor efectuate într-o instalaţie industrială ce foloseşte un debit de gaz metan tehnologic de 1071,5 kmol/h cu compoziţia de mai sus, are capacitatea de producţie de 908 t NH_3/24 h, lucrează cu raport $H_2O/C = 3{,}5$ la reformare şi o presiune de 15 MPa la sinteză. Datele din tabelul 2 arată faptul că principalele etape limitative ale fluxului tehnologic sînt procesele de reformare ($\alpha_1 = 0{,}676596$ şi $\alpha_2 = 0{,}949016$) şi de conversie a oxidului de carbon ($\eta^{I}_{CO} = 0{,}736517$; $\eta^{II}_{CO} = 0{,}955326$). La metanare, transformările sînt totale ($\eta_{CO} = \eta_{CO_2} = 1$) iar

Tabelul 2

GRADUL DE TRANSFORMARE REALĂ ÎN PROCESELE COMPONENTE

Proces component	Ecuații de calcul	Mărimi măsurate	Valori calculate
Reformare primară $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$\alpha_1 = \frac{X^{0*}_{CH_4}(1 - X_{CO_2}) - (1 - X^0_{CO_2}) \cdot X_{CH_4}}{X^{0*}_{CH_4}(1 + 3X_{CH_4} - X_{CO_2})}$ $\beta_1 = \frac{(1 + 3X^{0*}_{CH_4}) X_{CO_2} - X^0_{CO_2}(1 + 3X_{CH_4})}{X^{0*}_{CH_4}(1 + 3X_{CH_4} - X_{CO_2})}$	$X^{0*}_{CH_4} = 1{,}073$ $X_{CO_2} = 0{,}1008$ $X_{CH_4} = 0{,}0985$	$\alpha_1 = 0{,}676595$ $\beta_1 = 0{,}321543$
Reformare secundară $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$ $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$\alpha_2 = \frac{X^0_{CH_4}(X_{CO} + X_{CO_2}) - (X^0_{CO} + X^0_{CO_2}) X_{CH_4}}{X^0_{CH_4}(X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4})}$ $\beta_2 = \frac{(X^0_{CO} + X^0_{CH_4}) X_{CO_2} - X^0_{CO_2}(X_{CO} + X_{CH_4})}{(X^0_{CH_4} + X^0_{CO}/\alpha_2)(X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4})}$	$X_{CO_2} = 0{,}0764$ $X_{CH_4} = 0{,}0035$ $X_{CO} = 0{,}1270$	$\alpha_2 = 0{,}949016$ $\beta_2 = 0{,}044026$
Reformare globală (I + II)	$\alpha = 1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)$		$\alpha = 0{,}983512$
Conversie CO $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$\eta_{CO} = \frac{X^0_{CO} - X_{CO}}{X^0_{CO}(1 + X_{CO})}$	$X_{CO} = 0{,}0306$ $X_{CO} = 0{,}0050$	$\eta^{I}_{CO} = 0{,}736517$ $\eta^{II}_{CO} = 0{,}832438$
Conversia CO I + II	$\eta_{CO} = 1 - (1 - \eta^{I}_{CO})(1 - \eta^{II}_{CO})$		$\eta_{CO} = 0{,}955849$
Absorbție CO_2 $CO_2 + H_2O + K_2CO_3 = 2KHCO_3$	$\eta_{CO_2} = \frac{X^0_{CO_2} - X_{CO_2}}{X^0_{CO_2}(1 - X_{CO_2})}$	$X_{CO_2} = 0{,}0010$	$\eta_{CO_2} = 0{,}995326$
Metanare $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$	$\eta_{CO} = (X^0_{CO} - \gamma X_{CO})/X^0_{CO}$ $\eta_{CO_2} = (X^0_{CO_2} - \gamma X_{CO_2})/X^0_{CO_2}$ $\gamma = \frac{1 - 3X^0_{CO} - 4X^0_{CO_2}}{1 - 3X_{CO} - 4X_{CO_2}}$	$X_{CO} = 0$ $X_{CO_2} = 0$	$\eta_{CO} = 1{,}0$ $\eta_{CO_2} = 1{,}0$

la absorbția CO_2, rezervele de perfecționare sînt neînsemnate din acest punct de vedere ($\eta_{CO_2} = 0{,}995326$). În tabel nu apare procesul de sinteză la care $\eta_{N_2} = 1$, deoarece este cu recirculare. La desulfurare, de asemenea, transformările sînt totale [13].

2. Sinteza procesului tehnologic

În cadrul etapei de sinteză, procesele componente sînt asamblate în cadrul procesului tehnologic global, în conformitate cu schema bloc din figura 1. Pe baza acestei scheme și a ecuațiilor de bilanț pentru fiecare proces component, se stabilesc ecuațiile generale de bilanț, pentru întreaga instalație. Aceste ecuații permit calculul debitelor de materii prime — gaz metan (n^0_{gn}), abur ($n^0_{H_2O}$), aer (n^0_{aer}), a debitului de produs (n_{NH_3}) și a debitului de purjă (n_{gp}) exprimate în kmol/h sau kmol/s.

Debitul de aer se determină cu relația (2), stabilită în ipoteza unui raport $H_2/N_2 = 3$ în gazul de sinteză:

$$n^0_{aer} = \frac{1}{2{,}76}\left\{n^0_{gn}\left[F'_1(\eta) - 3X^0_{N_2}\right] - n_{gp}(X_{H_2} - 3X_{N_2})\right\} \quad (2)$$

$X^0_{N_2}$ este fracția molară a azotului în gazul natural iar X_{H_2} și X_{N_2} sînt fracțiile molare ale hidrogenului și, respectiv, azotului în gazele de purjă. Cînd gazele de purjă nu sînt prelucrate, $X_{H_2} = 3x_{N_2}$ și relația (2) se simplifică:

$$n^0_{aer} = \frac{n^0_{gn}}{2{,}76}\left[F'_1(\eta) - 3X^0_{N_2}\right] \quad (2')$$

Funcția $F'_1(\eta)$ este definită astfel:

$$F'_1(\eta) = X^{0*}_{CH_4} \cdot F_1(\eta) - \sum_2^4 (J - 1) \cdot X^0_{C_jH_{2j+2}} - 2X^0_{O_2} \quad (3)$$

unde $X^0_{O_2}$ este fracția molară a oxigenului iar $X^0_{C_jH_{2j+2}}$ sînt fracțiile molare ale omologilor superiori ai metanului în gazul natural. Funcția $F_1(\eta)$ reflectă influența gradelor de transformare în procesele componente și are forma:

$$F_1(\eta) = F_1(\alpha, \beta) + \eta_{CO} \cdot F(\alpha, \beta) - 3(1 - \eta_{CO}) \cdot$$

$$\cdot F_2(\alpha, \beta) - 4[F_3(\alpha, \beta) + \eta_{CO} \cdot F_2(\alpha, \beta)](1 - \eta_{CO_2}) \quad (4)$$

unde:

$$F_1(\alpha, \beta) = 3\alpha_1 + \beta_1 + (1 - \alpha_1)(3\alpha_2 + \beta_2) +$$

$$+ (\alpha_1 - \beta_1)\beta_2/\alpha_2 \quad (5)$$

$$F_2(\alpha, \beta) = \alpha_1 - \beta_1 + (1 - \alpha_1)(\alpha_2 - \beta_2) - (\alpha_1 - \beta_1)\beta_2/\alpha_2 \quad (6)$$

$$F_3(\alpha, \beta) = \beta_1 + (1 - \alpha_1)\cdot\beta_2 + (\alpha_1 - \beta_1)\beta_2/\alpha_2 \quad (7)$$

Ecuaţia *debitului de amoniac* produs se stabileşte făcînd bilanţul azotului sau al hidrogenului pe întraga linie:

$$n_{NH_3} = n^0_{gn}\left[0{,}565218\, F'_1(\eta) + 0{,}304346\cdot X^0_{N_2}\right] - \\ - n_{gp}(X_{NH_3} + 0{,}565218\cdot X_{H_2} + 0{,}304346\cdot X_{N_2}) \quad (8)$$

Cînd gazele de purjă nu sînt prelucrate ($X_{H_2} = 3X_{N_2}$), ecuaţia (8) devine:

$$n_{NH_3} = n^0_{gn}\left[0{,}565218\cdot F'_1(\eta) + 0{,}304346\cdot X^0_{N_2}\right] - \\ - n_{gp}\left(X_{NH_3} + \frac{2}{3}X_{H_2}\right) \quad (8')$$

Relaţiile (8), (8') servesc şi la calculul *debitului de gaz natural* (n^0_{gn}) pentru o producţie dată de amoniac.

Debitul purjei se stabileşte din bilanţul inertelor (CH_4 + Ar) în ciclul de sinteză. Dacă se neglijează inertele dizolvate în NH_3 *l*, cantitatea de inerte introdusă cu gazul de sinteză proaspăt în ciclu trebuie să fie egală cu cea eliminată prin purjare:

$$n^0_{gs}(X^0_{CH_4} + X^0_{Ar}) = n_{gp}(X_{CH_4} + X_{Ar})$$

Argonul provine numai din aer, considerat cu 1% Ar (total gaze rare). Metanul este cel rămas în gazul de sinteză în urma procesului de metanizare. Făcînd bilanţul metanului pe întregul flux se obţine în final:

$$n_{gp} = \frac{n^0_{gn}\, X^{0*}_{CH_4}\, F_2(\eta) + 0{,}01\, n^0_{aer}}{X_{Ar} + X_{CH_4}} \quad (9)$$

unde:

$$F_2(\eta) = (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) + F_4(\alpha, \beta)\cdot(1 - \eta_{CO}) + \\ + [F_3(\alpha, \beta) + \eta_{CO}\cdot F_4(\alpha, \beta)](1 - \eta_{CO_2}) \quad (10)$$

iar

$$F_4(\alpha, \beta) = \alpha_1 - \beta_1 + (1 - \alpha_1)(\alpha_2 - \beta_2) - 3(\alpha_1 - \beta_1)\beta_2/\alpha_2 \quad (11)$$

Debitul de abur tehnologic se determină direct, cunoscînd debitul de gaz natural şi raportul iniţial:

$$\frac{n^0_{H_2O}}{n^0_C} = \frac{n^0_{H_2O}}{n^{0*}_{CH_4}} = \frac{n^0_{H_2O}}{n^0_{gn}\left[\sum_1^4 X^0_{C_jH_{2j+2}} + \sum_2^4 X^0_{C_jH_{2j}}\right]} \quad (12)$$

În prezent, se foloseşte un raport $n^0_{H_2O}/n^0_C = 3{,}5$—$4{,}0$.

Ecuaţiile (1)—(11) sînt rezolvate la calculator, folosind mărimile măsurate din tabelul 2. Rezultatele redate în tabelul 3 arată că aceste ecuaţii au o precizie ridicată. Eroarea este mai mare (+2,7399%) la calculul debitului de purjă datorită neglijării inertelor dizolvate în amoniacul lichid. Amoniacul produs conţine, în realitate, cel mult 99,912% NH_3 şi restul, inerte dizolvate.

Ecuaţiile astfel stabilite şi verificate sînt, în continuare, folosite la studiul posibilităţilor de reducere a consumului de gaz metan. Se consideră două cazuri extreme (I şi II) cu cîte două variante (*A* şi *B*). Rezultă, în total, patru variante tehnologice: *A* I = varianta de bază, adică procesul tehnologic existent; *A* II = instalaţia cu structura actuală, dar astfel perfecţionată, încît gradele de transformare să fie maxime: $\alpha = \eta_{CO} = \eta_{CO_2} = 1$; *B* I = instalaţia cu parametrii actuali, dar completată cu blocul de separare a purjei; *B* II = instalaţie completată cu prelucrarea purjei şi cu grade maxime de transformare. Pentru variantele *B* I şi *B* II, se folosesc gradele de separare realizate în instalaţiile criogenice tip Petrocarbon [3, 14]. Rezultatele finale ale calculelor sînt redate în tabelul 4. Un interes practic imediat îl prezintă varianta *B* I. Datele

Tabelul 4

PERFORMANŢELE VARIANTELOR PROPUSE

Varianta		I	II
Debitul de aer, kmol/h	*A*	1 536,4526	1 617,8037
	B	1 536,9195	1 631,8533
Debitul de purjă, kmol/h	*A*	413,3963	96,0124
	B	137,9247	32,0333
Debitul de amoniac, kmol/h	*A*	2 232,6968	2 495,5342
	B	2 382,1814	2 530,3621
Creşterea producţiei de amoniac faţă de varianta *A* I, %	*A*	—	11,7721
	B	6,7176	13,3320
Reducerea consumului de gaz metan tehnologic la producţie constantă, % faţă de *A* I	*A*	—	10,5323
	B	6,2946	11,7637

Tabelul 3

VERIFICAREA PRECIZIEI ECUAŢIILOR (1—11)

Mărimea	Valoarea măsurată, kmol/h	Valoarea calculată, kmol/h	Eroarea, %	Elemente de calcul
Debitul de aer	1 539,16	1 536,4526	−0,2087	$F_1(\eta) = 3{,}804696$
Debitul de amoniac	2 226,13	2 232,6968	+0,2941	$F_1(\eta) = 3{,}975638$
Debitul purjei	402,07	413,3968	+2,7399	$F_2(\eta) = 0{,}047223$

obținute arată că, prin atașarea unui bloc de separare a gazelor de purjă la instalația existentă, se poate realiza, fie o sporire a producției cu 6,7% fie o reducere a consumului de gaz metan cu 6,7%, menținînd capacitatea constantă. Varianta *B* I este realizabilă practic cu investiții reduse și fără a modifica parametrii și utilajele instalațiilor existente [15] Varianta *B* II oferă limitele procedeelor bazate pe gaz metan și cu structura din figura 1: consumul specific de gaz metan tehnologic poate fi redus cu cel mult 11,8%, iar producția maximă suplimentară poate fi de 13,3%. Evident, aceste limite se referă numai la gazul metan tehnologic. Economiile de metan pot crește mult, prin reducerea consumului de gaz metan combustibil. Reducerile sînt spectaculoase, mai ales în cazul înlocuirii procesului de ardere prin încălzirea reformerului cu un flux de heliu fierbinte, care preia energia de la o centrală nucleară [16,17]. Aceste reduceri sînt, însă, realizabile tehnic într-o etapă mai îndepărtată. Varianta *B* I, în schimb, poate fi imediat aplicată. Pentru țara noastră, la nivelul producției din anul 1988 (peste 5 mil. t NH_3), aceasta ar duce la economii de energie primară echivalente cu circa 300 000 t petrol.

Concluzii

Prin analiza procesului tehnologic de obținere a amoniacului din gaz metan, se determină gradul de transformare reală în fiecare proces component din fluxul principal, identificîndu-se, astfel, etapele limitative. Acestea sînt reformarea și conversia oxidului de carbon.

Pe baza sintezei procesului tehnologic global, se stabilesc ecuații generale de bilanț, testate pe o instalație existentă. Ecuațiile sînt folosite, apoi, la analiza unor variante tehnologice perfecționate, dar cu aceeași structură a fluxului principal. Se găsește astfel că simpla atașare a unui bloc de separare a gazelor de purjă la instalațiile existente permite reducerea consumului de gaz metan tehnologic cu pînă la 6,3%. Economii mai mari se pot obține prin perfecționări mai profunde care implică reproiectarea și chiar reconstrucția instalațiilor.

Notații

$F_1(\alpha, \beta)$; $F_2(\alpha, \beta)$; $F_3(\alpha, \beta)$; $F_4(\alpha, \beta)$ — funcții adimensionale, definite prin relațiile (5—7), respectiv (11), ale căror valori depind de gradele de transformare în procesele de reformare

$F_1(\eta)$; $F_1'(\eta)$; $F_2(\eta)$ — funcții ce includ gradele de transformare în toate procesele componente, definite prin relațiile (3) (4), respectiv, (10)

n^0_{gn}, $n^0_{H_2O}$, n^0_{aer} — debite molare de gaz natural, abur și, respectiv, aer tehnologic, la intrarea în instalație

n_{NH_3}, n_{gp} — debitele molare de amoniac produs și, respectiv gaze de purjă

$x^0_{N_2}$, $x^0_{O_2}$ — fracțiile molare ale azotului și oxigenului în gazul natural

$X^0_{CH_4}$, X^0_{CO}, $X^0_{CO_2}$ — fracții molare inițiale, raportate la „gaz uscat"

X_{CH_4}, X_{CO}, X_{CO_2} — fracții molare finale, raportate la „gaz uscat", (tabelul 2)

X^{0*}_{CH} — concentrația fictivă a metanului în gazul natural, definită prin relația (1)

α_1, α_2 — gradul de transformare al metanului în procesele de reformare primară și secundară

α — gradul de transformare global al metanului în cele două trepte de reformare

β_1, β_2 — produsul dintre gradul de transformare al metanului și cel al oxidului de carbon, la reformarea primară și secundară

η_{CO} — gradul de transformare al CO în procesul de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă și la metanizare

η^I_{CO}, η^{II}_{CO} — gradul de transformare al CO la conversia de CO de înaltă și respectiv, joasă temperatură

η_{CO_2} — gradul de transformare al CO_2 la absorbție și la metanizare

γ — mărime definită în tabelul 2.

Bibliografie

1. Le BLANC, J. R., Hydrocarbon Processing, 5, nr. 8, 1986, p. 39.
2. HUDEA, I., „Preocupări pe linia reducerii consumurilor energetice în industria de amoniac a României", UNIDO Seminar, București, 1986.
3. * * * MORE, A. I. (Ed.), „Fertilizer Nitrogen", Proc. Brit. Sulphur. Corp Fourth's Int. Conf. Fert. Technol., London, 1981.
4. SIMINICEANU, I., PETRILĂ, C. și POP. A., Chemische Technik (Leipzig), 35, nr. 12, 1983, p. 628.
5. SIMINICEANU, I., CALISTRU, C. și POP, A., Hung. J. Ind. Chem., 7, nr. 3, 1979, p. 279.
6. SIMINICEANU, I. și PETRILĂ, C. Rev. Chim. (București), 34, nr. 11, 1983, p. 1 018.
7. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Mem. sect. șt. Acad. R.S.R., V, nr. 1, 1982, p. 189.
8. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Mem. sect. șt. Acad., R.S.R., III, nr 1, 1980, p. 241.
9. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Rev. Chim. (București), nr. 1, 1980, p. 50.
10. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Bul. Inst. Polit. Iași, 25, nr. 3/4, sect. 2, 1979, p. 63.
11. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Bul. Inst. Polit. Iași, 27, nr. 1/2, sect. 2, 1981, p. 63.
12. SIMINICEANU, I. și POP, A., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 24, nr. 2, 1979, p. 28.
13. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I. și HAGIU, C., „Tehnologia îngrășămintelor minerale", I, Ed. Tehnică, București, 1984.
14. STENZEL, G. și SCHMIDT, K., Rev. Chim. (București), 36, nr. 3, 1985, p. 229.
15. SIMINICEANU, I., PETRILĂ, C. și JIANU, D. Rev. Chim. (București), 38, nr. 1, 1987, p. 31.
16. SIMINICEANU, I., Teză de doctorat, I.P. Iași, 1980.
17. * * * Rev. Chim. (București), 36, nr. 5, 1985, p. 465.

Intrat în redacție: 20.I.1988

GHEORGHIŢA JINESCU
VASILE LAVRIC

Bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide. Modelarea circulaţiei bifazice. II

2.4. *Viteza de recirculare a fazei lichide*

Toate metodele folosite pentru determinarea experimentală a vitezei de recirculare a fazei lichide au la bază măsurarea unei lungimi caracteristice şi a timpului de parcurgere a acelei lungimi, indiferent că se utilizează variante ale tehnicilor cu trasori, inductive sau capacitive. Prezenţa discontinuităţilor de proprietate este sesizată cu ajutorul a două sonde, legate la un înregistrator diferenţial şi aflate la o distanţă bine precizată una faţă de cealaltă. Toate aceste metode permit măsurarea valorilor locale ale vitezei de recirculare, pentru obţinerea mediei fiind necesare multe replicate, fapt care duce la un consum mare de timp.

O metodă care permite măsurarea vitezei medii de recirculare a fazei lichide este cunoscută sub numele de metoda bilei [4]. Există două variante ale acestei metode; în ambele, bila are densitatea apropiată de a fazei lichide, deosebirea dintre ele constînd în raza acesteia. În una din variante, diametrul bilei este apropiat de diametrul echivalent al zonei de recirculare [29], fapt care permite măsurarea directă a vitezei medii a fazei lichide; în cea de-a doua variantă, bila are un diametru de cel mult 15 mm, pentru obţinerea unei valori medii a vitezei de recirculare a fazei lichide fiind necesare mai multe înregistrări ale timpului de trecere pe lîngă două repere aflate la o distanţă cunoscută [4]. În cazul în care bila are diametrul mic, prezenţa fazei disperse nu influenţează rezultatul final, acesta obţinîndu-se în urma unei medieri. Dacă, însă, bila are diametrul mare, perturbaţiile introduse de faza gazoasă nu mai au media nulă, de aceea se impune ca zona de recirculare să fie liberă de bule.

Dacă se notează cu V viteza de recirculare a fazei lichide în zona de recirculare şi cu V_B viteza măsurată a bilei, relaţia dintre ele, care ţine seama şi de viteza de sedimentare, este [4]:

$$V_r = V_B - 54.5 \left(D \frac{\varepsilon_r}{1 - \varepsilon_r} \right)^{1/2}, \text{ cm/s} \qquad (4)$$

valabilă pentru domeniul $10^3 \leqslant Re \leqslant 10^5$, unde $Re = v\, d_B\, \rho_L / \eta_L$. Metoda este utilă în cazul culegerii automate a datelor, însă are dezavantajul că nu furnizează rezultate corecte pentru fluide foarte vîscoase, care au un profil laminar de curgere.

În tabelul 2, sînt prezentate principalele relaţii, din literatură, pentru calculul vitezei de recirculare a fazei lichide.

Geometria BRPFL influenţează mărimea vitezei de recirculare a fazei lichide, care depinde, de asemenea, de valorile parametrilor de operare:

— înălţimea fazei lichide, în absenţa aerării, este un factor hotărîtor în stabilirea unei anumite valori pentru viteza de recirculare. S-a constatat experimental (fig. 11) că V_r prezintă o valoare limită, particulară BRPFL studiat, orice tentativă de a depăşi această valoare ducînd la consumuri energetice exagerate;

— raportul D_i/D influenţează foarte puţin viteza de recirculare (fig. 11), diferenţele înregistrate încadrîndu-se, de fapt, în limita erorilor experimentale;

— tipul distribuitorului de gaz influenţează nesemnificativ viteza de recirculare, trebuind precizat faptul că nu se recomandă folosirea plăcilor sinterizate, datorită căderilor mari de presiune pe care acestea le produc;

— înălţimea la care este plasat distribuitorul de gaz faţă de baza BRPFL influenţează semnificativ viteza de recirculare (fig. 12). Pe măsură ce aceasta

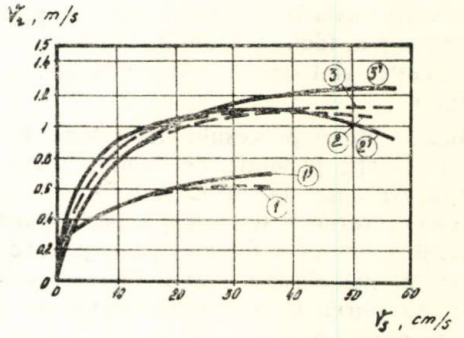


Fig. 11. Dependenţa vitezei de recirculare a fazei lichide de viteza superficială a fazei gazoase. Înălţimea lichidului deasupra tubului interior are valorile, cm:
pentru raportul $D_i/D = 0{,}67$; *1*—10; *2*—39; *3*—100; pentru raportul $D_i/D = 0{,}59$, *1'*—10; *2'*—39; *3'*—100

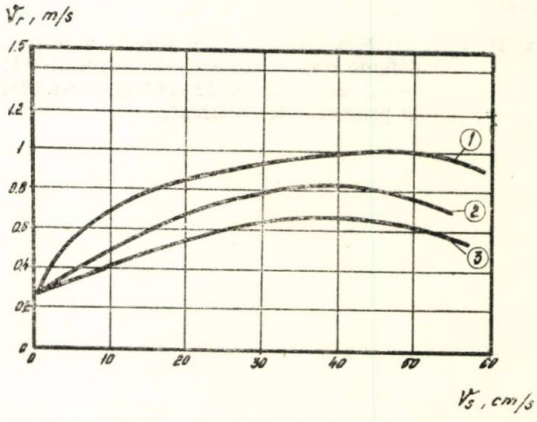


Fig. 12. Dependenţa vitezei de recirculare a fazei lichide de viteza superficială a fazei gazoase:
înălţimea distribuitorului de aer faţă de baza bioreactorului = *1*—0; *2*—0,99; *3*—1,74 m.

Partea I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 1, 1989, p. 47.

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU şi ing. VASILE LAVRIC, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 2

CORELAȚII PENTRU CALCULUL VITEZEI DE RECIRCULARE A FAZEI LICHIDE

Nr. crt.	Bibliografie	Ecuații	Observații
1	[3]	$V_r = a\,\varepsilon^{0.7} v_s^{0,32}$	verificată experimental pe baza metodei cu impuls de acid și înregistrarea răspunsului a două sonde de *p*H; eroarea ± 20%
2	[23]	$H_r - (1-\varepsilon)H_a = \left(K_a + \frac{4fL_a}{D_a}\right)\frac{V^2}{2g}(1-\varepsilon) + \left(K_r + \frac{4f_L L_r}{D_r}\right)\frac{V_r^2}{2g}\left(\frac{D_a}{D_r}\right)^4$ $v = v_G + v_r$ $f = \frac{D_g \Delta P_f}{2V^2 \Delta L (1-\varepsilon)}$ $\frac{f}{f_L} = 6{,}42\,Fr^{-0,213}\,Re^{-0,056}\,We^{-0,157}$	ΔP_f — căderea de presiune datorată frecărilor eroarea ± 30%; se rezolvă sistemul pentru V_r H_r, H_a — înălțimile zonelor de recirculare, respectiv ascendentă.
3	[27]	$V_r = b \cdot V_s^n$	b — constantă dependentă de configurația reactorului; $b \in (13,34)$ n — constantă dependentă de regimul de curgere; $n \simeq 0{,}4$
4	[18]	$V_r = 9{,}9\,V_s^{0,4}$	nu depinde de faza dispersă și de tipul de distribuitor folosit
5	[30]	$v_G = [vKv_r^2 + KC_0 v_r^3]/[x - C_0 K v_r^2]$ $K = [1 + 1/\alpha^2]/2g$	v — viteza relativă între faze C_0 — constanta profilului drift-flux K — constanta care înglobează căderile de presiune

crește, viteza de recirculare scade, deoarece forța motoare a procesului este proporțională cu înălțimile celor două zone în care fracțiile de goluri sînt diferite (ascendentă, respectiv de recirculare);

— raportul H/D influențează, de asemenea, semnificativ, viteza de recirculare (fig. 13). După cum se observă, recircularea crește rapid cu mărimea raportului, ceea ce înseamnă, pentru un diametru dat, cu înălțimea BRPFL. Acest efect este explicabil, dacă se ține seama de proporționalitatea dintre forța motoare și înălțimea coloanei de lichid;

— prezența particulelor solide în BRPFL influențează negativ viteza de recirculare, care scade invers proporțional cu fracția lor volumetrică (fig. 14) [28]. Micșorarea vitezei de recirculare

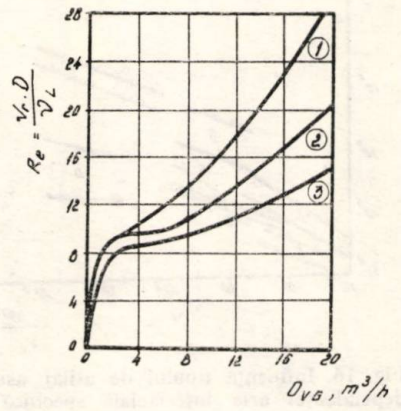


Fig. 13. Dependența vitezei de recirculare a fazei lichide de debitul volumetric de faza gazoasă: raportul H/D = 1—22; 2—11,9; 3—6,9.

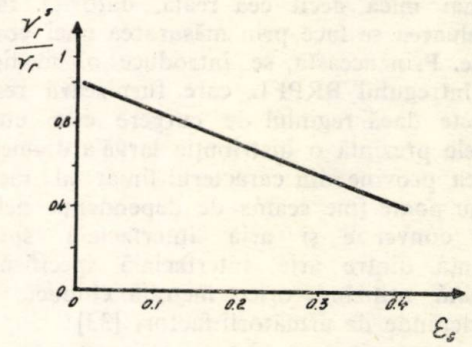


Fig. 14. Dependența vitezei de recirculare a fazei lichide de fracția volumică de solid din BRPFLE

constituie un efect al scăderii fracției de goluri și, deci, al scăderii forței motoare a procesului, și al creșterii frecărilor. Prezența particulelor solide diminuează secțiunea de curgere, ceea ce favorizează coalescența bulelor, fapt ce duce la micșorarea fracției de goluri. Pe măsură ce debitul fazei gazoase crește, efectul acesta devine mai puțin important.

2.5. *Aria interfacială*

Aria interfacială este o variabilă importantă a oricărui sistem gaz—lichid, fiind dependentă de geometria aparatului, de condițiile de operare și de proprietățile fizice ale fazei continue. Trebuie făcută precizarea că, deși proporționale, aria interfacială și fracția de goluri a fazei disperse nu trebuie confundate, unei valori constante a fracției de goluri putîndu-i corespunde diferite valori pentru aria

interfacială, în funcţie de diametrul mediu al bulelor care compun faza discontinuă.

Tehnicile utilizate pentru determinarea experimentală a ariei interfaciale pot fi împărţite în două categorii: fizice şi chimice.

Metodele fizice permit determinarea diametrelor bulelor, fie prin fotografiere, fie prin senzori optici sau electrici. În majoritatea cazurilor, mai ales cînd fenomenul care stă la baza metodei fizice este de natură optică, se pot măsura doar bulele aflate în vecinătatea peretelui, cele de diametre mari, care au tendinţa de a se ridica prin centrul zonei ascendente, neputînd fi decelate. În general, metodele fizice se utilizează doar pentru regimul omogen de curgere.

Corelaţiile propuse în literatură se referă, de cele mai multe ori, la calculul ariei interfaciale specifice, mărime intrinsecă, permiţînd compararea mai multor tipuri de aparate. Cunoscîndu-se fracţia de goluri şi diametrul echivalent al bulelor, considerate sferice, aria interfacială specifică se calculează utilizînd relaţia [31]:

$$a_v = \frac{6\,\varepsilon}{d_{eB}} \qquad (5)$$

Metodele chimice de determinare, pe cale experimentală, a ariei interfaciale specifice, cunosc o răspîndire mult mai mare, o parte din cele mai importannte fiind prezentate în tabelul 3 [31—33].

Aria interfacială specifică determinată printr-o metodă chimică este, de cele mai multe ori, mai mică decît cea reală, datorită faptului că evaluarea se face prin măsurarea unei conversii globale. Prin aceasta, se introduce o mediere la scara întregului BRPFL, care furnizează rezultate incorecte dacă regimul de curgere este eterogen şi bulele prezintă o distribuţie largă a diametrelor. Eroarea provine din caracterul liniar al medierii, care nu poate ţine seama de dependenţa neliniară dintre conversie şi aria interfacială specifică. Diferenţa dintre aria interfacială specifică, determinată utilizînd orice metodă chimică, şi cea reală depinde de următorii factori [33]:

— proprietăţile sistemului de reacţie (constanta de viteză, difuzivitatea şi solubilitatea);

— condiţiile de operare (temperatură şi presiune);

— distribuţia diametrelor de bule în BRPFL;

— durata de staţionare a bulelor în BRPFL (înălţimea amestecului bifazic şi viteza ascensională a bulelor).

În ultimul timp, s-a generalizat caracterizarea BRPFL printr-un parametru caracteristic fiecărui bioreactor, coeficientul specific de transfer de masă, k_La_v, evitîndu-se, astfel, atît dificultăţile legate de determinarea exactă a mărimilor k_L şi a_v, cît şi cele implicate de interdependenţa dintre a_v, V_r şi fracţia de bule de fază gazoasă recirculată. În [4], se expune o metodă de a calcula separat, în cadrul aceluiaşi experiment, atît k_L cît şi a_v, folosind o diagramă Danckwerts.

Cuantificarea eficienţei energetice de operare a BRPFL a impus exprimarea dependenţei ariei interfaciale specifice de raportul dintre puterea totală la intrare şi volumul fazei lichide din bioreactor, denumit şi putere totală specifică la intrare (fig. 15) [25]. Comparativ cu alte aparate, BRPFL este caracterizat de posibilitatea obţinerii unor valori a_v mari pentru puteri totale specifice la intrare relativ mici, ceea ce face atractivă utilizarea sa pentru procesele fermentative aerobe, în care mărimea a_v compensează solubilitatea scăzută a oxigenului în mediul de fermentaţie, care are drept suport apa (fig. 16) [34].

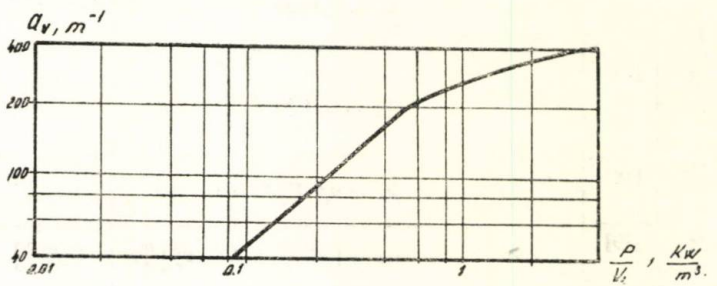


Fig. 15. Dependenţa ariei interfaciale specifice de puterea totală specifică la intrare în cazul BRPFLC.

Tabelul 3

SISTEMELE PRINCIPALE DE ABSORBŢIE/REACŢIE UTILIZATE ÎN CADRUL METODELOR CHIMICE [33]

Nr. crt.	Sistemul absorbţie/reacţie	Ordin de reacţie, n	Parametru termodinamic, Km, cm/s	Bibliografie
1	O_2(aer), 0,072 m $Na_2S_2O_4$, 0,0975 m NaOH	0	$5\cdot10^{-3}$	[45]
2	CO_2, 2m MEA, H_2O	1	0,496	[46]
3	CO_2, 0,95 m NaOH	1	0,223	[[47]
4	CO_2, 2m DEA, dietilenglicol	1	$4,47\cdot10^{-2}$	46]
5	Izobutenă, H_2SO_4 (50% p.m.), 2 m t — butanol	1	$1,09\cdot10^{-3}$	[48]
6	O_2, 0,392 m CuCl, 5 m HCl	1	$5,65\cdot10^{-4}$	[49]
7	O_2(aer), 0,8 m Na_2SO_3, pH = 8 $Co^{2+} = 1\cdot10^{-3}$ m	2	$6,52\cdot10^{-3}$	[50]

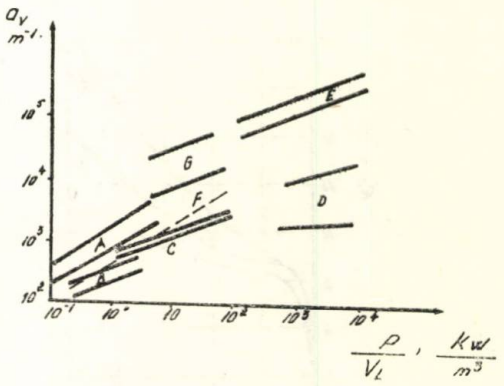


Fig. 16. Influenţa tipului de utilaj asupra interdependenţei arie interfacială specifică — putere totală specifică la intrare:

A — reactor cu jet; *B* — coloană cu barbotare; *C* — coloană cu umplutură udată; *D* — tub Venturi; *E* — BRPFL; *F* — reactor cu agitare mecanică; *G* — talere inclinate perforate

3. Modele de circulaţie şi amestecare

Circulaţia bifazică din BRPFL este deosebit de complexă, fapt care rezultă nu numai din traiectoriile pe care cele două faze sînt determinate să le urmeze, ci şi din interdependenţele care se stabilesc, în orice moment, între dinamica fazei gazoase şi cea a fazei lichide. În aceste condiţii, ipotezele simplificatoare care au stat la baza stabilirii ecuaţiilor de dimensionare a reactoarelor continue ideale *D* şi *R* nu se pot aplica, anomaliile de curgere care apar în BRPFL (scurt circuite, canalizări, zone stagnante, recirculări finite), neputînd fi rezolvate din punctul de vedere al mecanicii fluidelor [35]. Se recurge, de aceea, la determinarea distribuţiei duratelor de staţionare (DDS) în bioreactor, în absenţa reacţiei, după o tehnică semnal / răspuns şi la identificarea unui model fizic de circulaţie care să aibă o DDS identică sau apropiată. DDS, starea de agregare şi tipul de amestecare (timpurie sau tîrzie) sînt trei factori caracteristici interdependenţi, determinaţi de circulaţia din bioreactor [36]. Ţinînd seama de caracterul eterogen al fazei lichide (de fapt, o suspensie de particule solide de dimensiuni foarte mici) şi de starea dispersată a fazei gazoase, se poate considera că ambele faze sînt segragate, fiind bine descrise de conceptul de macrofluid. De asemenea, ţinînd seama de proprietăţile zonei de amestecare, ambele faze pot fi considerate cu amestecare timpurie. Deci, hotărîtoare pentru stabilirea unui model adecvat al circulaţiei bifazice în BRPFL rămîne determinarea corectă a DDS.

3.1. *Caracterizarea DDS*

DDS este determinată prin generarea, cu ajutorul unui trasor inert faţă de mediul biologic, a unui semnal bine definit la intrarea (sau cît mai aproape de ea) în BRPFL, urmată de înregistrarea răspunsului la ieşire (sau cît mai aproape de ea). DDS este caracterizată prin mai multe mărimi sau funcţii de distribuţie prezentate în tabelul 4. Detalii cu privire la metodele experimentale de obţinere a curbelor de DDS sînt prezentate în [36, 37].

Tabelul 4

FUNCŢIILE DE DISTRIBUŢIE ALE DDS

Funcţia de distribuţie	Simbol	Definiţie	Modul de determinare experimentală sau relaţia cu alte funcţii de distribuţie	Bibliografie
Densitatea distribuţiei duratelor de staţionare	$E(t)$	$E(t)\,dt$ — fracţiunea de elemente de fluid la ieşirea din BRPFL care au o durată de staţionare cuprinsă între t şi $t + dt$	se obţine direct înregistrînd la ieşirea din BRPFL răspunsul la un semnal de tip impuls	[51]
Repartiţia duratelor de staţionare	$F(t)$	$F(t)$ — fracţiunea de elemente de fluid la ieşirea din BRPFL care au o durată de staţionare cuprinsă între 0 şi t	se obţine direct înregistrînd la ieşirea din BRPFL răspunsul la un semnal de tip treaptă unitară sau $F(t) = \int_0^t E(t)\,dt$	[51]
Densitatea repartiţiei vîrstelor în BRPFL	$I(t')$	$I(t')\,dt'$ — fracţiunea de elemente de fluid din interiorul BRPFL avînd vîrste cuprinse între t' şi $t' + dt'$	$I(t') = \frac{1}{t} 1 - F(t')$	[51]
Densitatea distribuţiei duratelor interne de staţionare	$\varphi(t)$	$\varphi(t)\,dt$ — fracţiunea de elemente de fluid din interiorul BRPFL avînd durate interne de staţionare cuprinse între t şi $t + dt$	$\varphi(t) = tE(t)/\bar{t}$	[52]
Repartiţia duratelor interne de staţionare	$\varnothing(t)$	$\varnothing(t)$ — fracţiunea de elemente de fluid din interiorul BRPFL avînd durate interne de staţionare cuprinse între 0 şi t	$\varnothing(t) = \int_0^t \varphi(t)\,dt$	[41]
Intensitatea repartiţiei	$\lambda(t)$	$\lambda(t)\,dt$ — probabilitatea ca un element de fluid să părăsească BRPFL în intervalul de timp t, $t + dt$	$\lambda(t) = \frac{E(t)}{1 - F(t)}$	[53]
Retenţia	$\varkappa(t')$	$\varkappa(t')$ — fracţiunea de elemente de fluid avînd vîrste mai mari decît t	$\varkappa(t') = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^t F(t')\,dt'$	[51]

Notă: t = durata de staţionare — timpul total pe care un element de fluid l-a petrecut în BRPFL; t' = vîrsta — timpul scurs de la intrarea elementului de fluid în BRPFL; $\bar{t} = \frac{V}{D_V} = \int_0^\infty tE(t)dt$ — durata medie de staţionare.

Modelele de circulaţie propuse în literatură pentru caracterizarea ambelor faze ale BRPFL folosesc doar valorile tipice ale funcţiilor de distribuţie, care sînt, de fapt momente ale distribuţiei. În forma generală, momentul de ordinul k, în raport cu originea, se defineşte conform relaţiei:

$$m_k = \frac{\int_0^\infty t^k E(t)\,dt}{\int_0^\infty E(t)\,dt} \qquad (6)$$

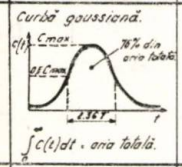
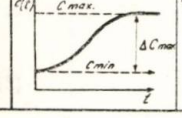
iar momentul centrat de ordinul k, folosind relaţia [35].

$$m_K = \frac{\int_0^\infty (t-\bar{t})^k E(t)\,dt}{\int_0^\infty E(t)\,dt} \qquad (7)$$

Valorile tipice ale funcţiei de distribuţie $E(t)$ sînt: durata medie de staţionare, $\bar{t}$, şi dispersia distribuţiei, σ_t^2. Dacă răspunsul BRPFL este înregistrat continuu, din momentul generării semnalului, valorile tipice ale distribuţiei se calculează în conformitate cu modul detaliat în tabelul 5 [36].

Tabelul 5

CALCULUL PARAMETRILOR DIN DATE EXPERIMENTALE ÎNREGISTRATE CONTINUU

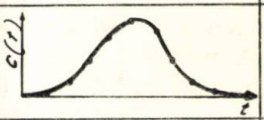
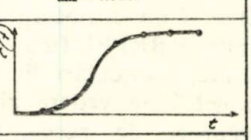
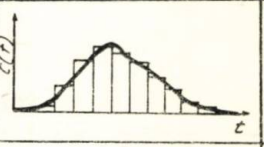
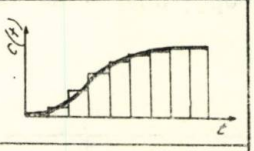
Tip semnal	Curba experimentală înregistrată	Parametrii distribuţiei $\bar{t}$	Parametrii distribuţiei T_t^2
Impuls	Curbă gaussiană.  $\int_0^\infty c(t)\,dt$ = aria totală.	$\frac{\int_0^\infty t\,c(t)\,dt}{\int_0^\infty c(t)\,dt}$	$\frac{\int_0^\infty t^2 c(t)\,dt}{\int_0^\infty c(t)\,dt} - (\bar{t})^2$
Treaptă unitară	Curbă sigmoidă. 	$\frac{\int_{C_{min}}^{C_{max}} t\,dC}{\Delta C_{max}} = \frac{\int_0^\infty (C_{max}-C)\,dt}{\Delta C_{max}}$	$\frac{\int_0^\infty t(C_{max}-C)\,dt}{\Delta C_{max}} - (\bar{t})^2 = \frac{\int_{C_{min}}^{C_{max}} t^2\,dC}{\Delta C_{max}} - (\bar{t})^2$

De cele mai multe ori, însă, datele experimentale se obţin prin măsurători făcute la intervale, regulate sau nu, de timp, prin citiri directe ale valorii concentraţiei trasorului la momentul t, sau folosind metoda medierii pe un interval de timp (mixing-cup). În acest caz, datele sînt analizate în conformitate cu modul detaliat în tabelul 6.

Determinările experimentale ale DDS pentru BRPFL pot avea loc în prezenţa sau în absenţa procesului biologic. Cele mai uşor de condus sînt cele care se desfăşoară în absenţa procesului biologic, pe de o parte datorită posibilităţii de a alege acel trasor care să permită o decelare cantitativă rapidă şi precisă, pe de altă parte datorită absenţei

Tabelul 6

PRELUCRAREA DATELOR EXERIMENTALE OBŢINUTE PRIN MĂSURĂTORI DISCONTINUE

Tip semnal		Impuls	Treaptă
Date numerice echidistante	$\bar{t}$	$\frac{\sum_i t_i C_i}{\sum_i C_i}$	$\frac{\sum_i t_i (C_i - C_{i-1})}{\Delta C_{max}}$
	σ_t^2	$\frac{\sum_i t_i^2 C_i}{\sum C_i} - (\bar{t})^2$	$\frac{\sum_i t_i^2 (C_i - C_{i-1})}{\Delta C_{max}} - (\bar{t})^2$
Date puține echidistante - interpolare liniară. Citiri instantanee.	Reprezentare grafică.		
	$\bar{t}$	$\frac{\sum_i (t_i + t_{i+1})(C_i + C_{i+1})}{2 \sum_i (C_i + C_{i+1})}$	$\frac{\Delta t}{2} \sum_i \left(2 - \frac{\Delta C}{\Delta C_{max}}\right)$
	σ_t^2	$\frac{\sum_i (t_i + t_{i+1})^2 (C_i + C_{i+1})}{4 \sum_i (C_i + C_{i+1})} - (\bar{t})^2$	$\frac{\Delta t}{2} \sum_i i \left(2 - \frac{\Delta C}{\Delta C_{max}}\right) - (\bar{t})^2$
Date puține echidistante - interpolare liniară. Citiri mediate.	Reprezentare grafică.		
	$\bar{t}$	$\frac{\sum_i t_i C_i}{\sum_i C_i}$	$\Delta t \sum_i \left(1 - \frac{\Delta C_{min}}{\Delta C_{max}}\right)$
	σ_t^2	$\frac{\sum_i t_i^2 C_i}{\sum_i C_i} - (\bar{t})^2$	$2 \Delta t \sum_i t_i \left(1 - \frac{\Delta C_{min}}{\Delta C_{max}}\right) - (\bar{t})^2$
Date înregistrate.	$\bar{t}$	$\frac{\sum_i t_i C_i}{\sum C_i}$	$\frac{1}{n} \sum_i t_i$
	σ_t^2	$\frac{\sum_i t_i^2 C_i}{\sum C_i} - (\bar{t})^2$	$\frac{1}{n} \sum t_i^2 - (\bar{t})^2$

problemelor legate de menţinerea unor condiţii aseptice pe toată durata experimentului. Principalul dezavantaj al acestora constă tocmai în eliminarea procesului biologic din experiment, proces care, datorită efectului pe care îl are asupra ambelor faze, introduce modificări, uneori esenţiale, în circulaţia bifazică. Cu toate acestea, experimentele desfăşurate în absenţa procesului biologic sînt utile în depistarea zonelor stagnante, care pot să apară, fie datorită unor erori de proiectare sau construcţie, fie datorită unei exploatări greşite a BRPFL, precum şi la optimizarea geometriei elementelor interioare, astfel încît să se producă o amestecare maximă cu un consum minim de energie. Pentru determinarea DDS, se utilizează diferite săruri solubile în apă (NaCl, KCl) a căror concentraţie poate fi apoi măsurată conductometric [38] pentru faza lichidă şi diferite substanţe gazoase care pot fi analizate cromatografic (He, Ar, H_2), greu solubile în apă.

Mai dificil de realizat sînt experimentele care se desfăşoară în prezenţa procesului biologic, datorită necesităţii respectării unor cerinţe stricte [39]:

— sterilizarea înaintată a trasorilor folosiţi pentru ambele faze;

— trasorii nu trebuie să influenţeze metabolismul celular;

— trasorul utilizat pentru determinarea DDS a fazei gazoase trebuie să perturbe cît mai puţin proprietăţile fizice ale acesteia, pentru a nu impieta asupra transferului de oxigen către faza lichidă, şi, în acelaşi timp, să fie insolubil în apă;

— trasorul utilizat pentru faza lichidă să nu modifice tensiunea superficială a acesteia şi, deci, aria interfacială specifică, afectînd, astfel, indirect, procesul metabolic.

Ţinînd seama de aceste cerinţe, apare justificată necesitatea utilizării unor concentraţii mici de trasori, care să permită, totuşi, o decelare uşoară ca, de exemplu, izotopii radioactivi, dintre care cei mai folosiţi sînt, pentru faza gazoasă, ^{85}Kr, care emite mai ales radiaţii β, iar pentru faza lichidă $K^{82}Br$ în soluţie de sulfit, care emite în special radiaţii γ [39].

3.2. *Modele de circulaţie*

Modelele de circulaţie propuse în literatură pentru BRPFL au la bază analiza fenomenologică atentă a curgerii bifazice, unii autori considerînd că esenţială pentru stabilirea performanţelor bioreactorului este numai circulaţia fazei lichide, efectul fazei gazoase regăsindu-se în valorile parametrilor modelelor, alţii încercînd să modeleze circulaţia ambelor faze, împreună în interdependenţa dintre ele.

O problemă deosebită care apare în cadrul tuturor determinărilor experimentale ale DDS pentru faza lichidă, o constituie numărul şi poziţionarea sondelor de detecţie a trasorului. Ţinînd seama de numărul parametrilor, niciodată mai mic de trei, apare necesitatea ca răspunsul sistemului la semnalul generat să fie măsurat cel puţin în două puncte [5, 38].

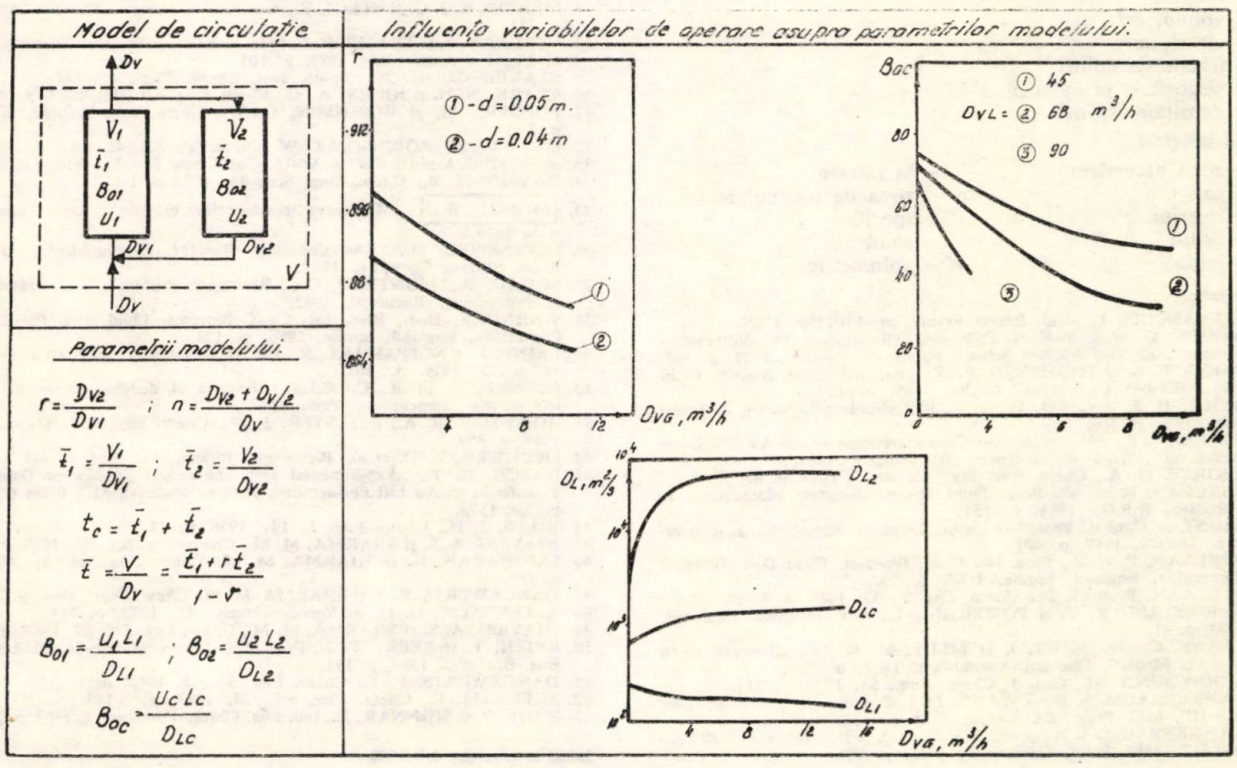
Cînd se analizează şi circulaţia fazei gazoase, trebuie să se ţină seama de influenţa pe care o exercită asupra răspunsului zona de spumare prevăzută deasupra fazei lichide, pentru care trebuie propus, de asemenea, un model de circulaţie.

În tabelele 7 şi 8 sînt sistematizate două din modelele din literatură, împreună cu parametrii lor [38, 39], alese deoarece ele sînt suficient de generale pentru a îngloba şi majoritatea celorlalte ca pe nişte cazuri particulare şi, în special, deoarece primul ilustrează experimentele desfăşurate în absenţa procesului biologic, modelarea făcîndu-se numai pentru faza lichidă, în timp ce al doilea este un model pentru circulaţia bifazică, stabilit ca urmare a unui experiment efectuat în prezenţa procesului biologic.

Modul în care parametrii diferitelor modele de circulaţie sînt identificaţi din datele experimentale obţinute este discutat în detaliu, în numeroase lucrări, selecţia făcîndu-se în conformitate cu particularităţile modelului ai cărui parametri trebuie identificaţi [5, 38—41].

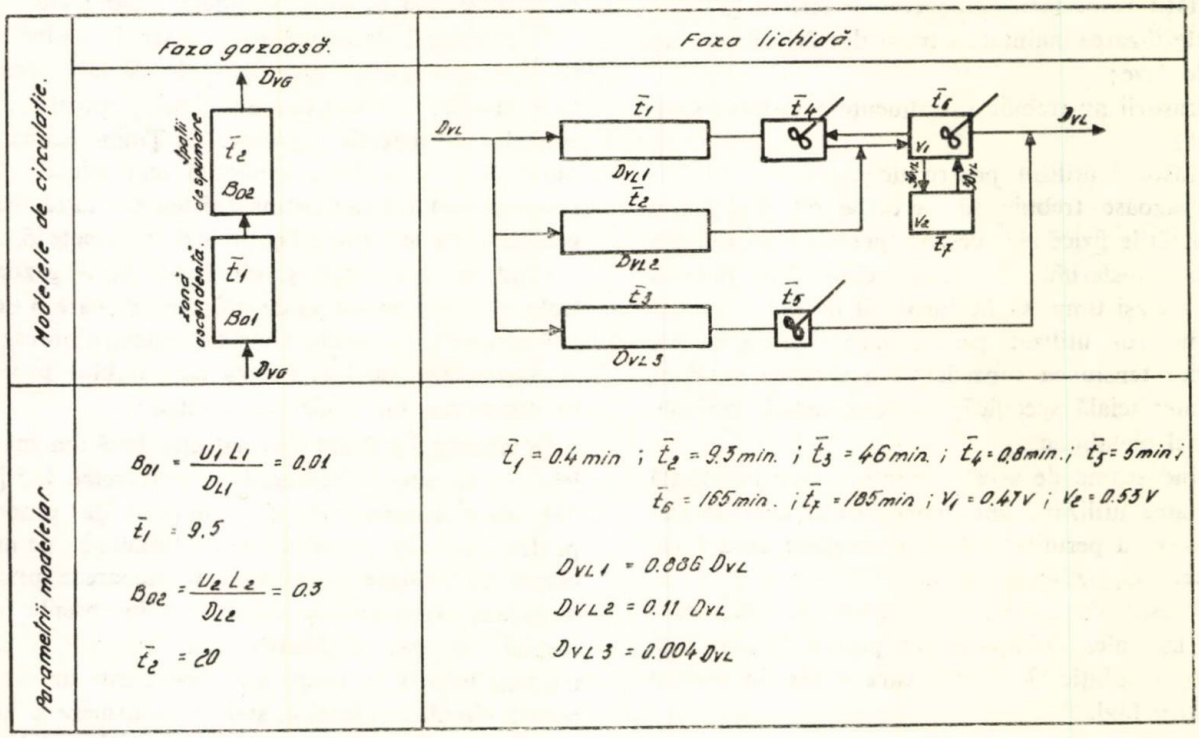
Tabelul 7

MODEL PENTRU CIRCULAŢIA FAZEI LICHIDE ÎNTR-UN BRPFLC PREVĂZUT CU DUZĂ BIFAZICĂ [38]



Tabelul 8

MODELE PENTRU CIRCULAȚIA FAZELOR GAZOASE RESPECTIV LICHIDĂ, PENTRU BRPFLC DETERMINATE ÎN PREZENȚA PROCESULUI BIOLOGIC [39]



Lista de notații

c — concentrația trasorului, kg/m³
D — diametrul tubului, m
— debit, m³/s
— coeficient de dispersie axială, m²/s
d — diametrul distribuitorului, m
H — înălțimea amplasării distribuitorului față de bază, m
h — înălțimea lichidului, m
L — lungimea specifică, m
P — putere totală la intrare, W
p — presiune, N/m²
t — timp, s
V — volum, m³
v — viteză, m/s
ε — fracție de goluri
ν — viscozitate cinematică, s^{-1}
ρ — densitate, kg/m³

Indici inferiori

a — zona ascendentă
G — gaz
i — interior
L — lichid
o — inițial
— la intrare
r — zona de recirculare
s — specific
— solid
V — volumetric.

Bibliografie

1. LEFRANCOIS, L. et al, Brevet Franța, nr. 1102200, 1955.
2. MOODY, G. W. și BAKER, P. B. (ed), ,,Bioreactors and Biotransformations", Elsevier Applied Science Publishers, Londra, 1987, p. 363.
3. WOOD, L. A. și THOMPSON, P. W., Proc. Int. Conf. Biorect. Fluid Dyn. (BHRA) Cambridge, Anglia, 1986, p. 157.
4. REHM, H. J. și REED, G. (ed), ,,Biotechnology", Verlag 2, Weinheim, 1985, p. 466.
5. VERLAAN, P., ,,Modelling and Characterization of an Air Lift-Loop Bioreactor", Teză de doctorat, Wageningen, 1987.
6. LEGRYS, G. A., Chem. Eng. Sci., 33, nr. 1, 1978, p. 83.
7. VERLAAN, P. et. al., Proc. Third Europ. Congress Biotechnol., 1, München, R.F.G., 1984, p. 151.
8. HULST, A. C. et al., Proc. 4-th Europ. Congress Biotechnol., 2, Amsterdam, Olanda, 1987, p. 401.
9. VERLAAN, P. et al., Proc. Int. Conf. Bioreact. Fluid Dyn. (BHRA) Cambridge, England, aprilie, 1986, p. 93.
10. VERLAAN, P. et al. The Chem. Eng. J., 33, 1986, p. 1 343.
11. KLEINSTREUER, C. și POWEIGHA, T., Adv. Biochem. Eng., 30, 1984, p. 91.
12. LAANE, C., TRAMPER, J. și LILLY, M. D. (ed), ,,Biocatalysis in Organic Media", Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 311.
13. MOO-YOUNG, M., Can. J. Chem. Eng., 53, 1975, p. 113.
14. TANNENBAUM, S. R. și WANG, D. I. C. (ed), ,,Single — Cell Protein II", MIT Press, Cambridge, 1975, p. 438.
15. TANNENBAUM, S. R., și WANG, D. I. C. (ed), ,,Single — Cell Protein II", MIT Press, Cambridge, 1975, p. 370.
16. HO, C. S. et al. Biotechnol. Bioeng., 19, 1977, p. 1 503.
17. MOO-YOUNG, M. (ed), ,,The Principles of Biotechnology: Enginneering Considerations", Academic Press, New York, 1985, p. 99.
18. MERCHUK, J. C., Chem. Eng. Sci., 41, nr. 1, 1986, p. 11.
19. MIZRAHI, A. și VAN WERZEL, L., (ed), ,,Advances in Biotehnological Processes", 1, Allan R. Liss, New York, 1983, p. 67.
20. DECKWER, W.-D., Chem. Eng. Sci., 35, nr. 6, 1980, p. 1 341.
21. SHAH, Y. T. et al. A. I. Ch. E. Journal, 28, (3), 1982, p. 353.
22. WALLIS, E. B., ,,One Dimensional Two-Phase Flow", Mc. Graw-Hill, New-York, 1969.
23. HSU, Y. C. și DUDUKOVIĆ, M. P., Chem. Eng. Sci., 35, nr. 1, 1980, p. 135.
24. OEYAMA, K. și MIYAUCHI, T., A. I. Ch. E. Journal, 25, 1979, p. 258.
25. BLENKE, H., Adv. Biochem. Eng., 13, 1979, p. 121.
26. WANG, S. K. et al., Int. J. Multiphase Flow, 13, nr. 3, 1987, p. 327,
27. MERCHUK, J. C. și STEIN, Y., A. I. Ch. E. Journal, 27, nr. 3, 1981. p. 377.
28. VERLAAN, P. și TRAMPER, J., Proc. 4-th Europ. Congress Biotechnol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 101.
29. BLAKEBROUGH, N., Trans. Inst. Chem. Eng., 56, 1978, p. 127,
30. CLARK, N. N. și JONES, A. G., Chem. Eng. Sci., 42, 1987, p. 378.
31. POPOVIĆ, M. și ROBINSON, C. W., Chem. Eng. Sci., 42, 1987, p. 2 811.
32. POPOVIĆ, M., ROBINSON, C. W., Chem. Eng. Sci., 42, 1987, p. 2 825.
33. SCHUMPE, A. și DEKWER, W.-D., Chem. Eng. Sci., 35, 1980, p. 2 221,
34. RAYMOND, B., Chem. Eng. Sci., 33, 1978 p. 1 157.
35. MIHAIL, R., ,,Modelarea reactoarelor chimice", Ed. Tehnică reşti, 1976.
36. LEVENSPIEL, O., ,,The Chemical Reactor Omnioobk+", OSU Book Stores, Corvallis, 1984.
37. MIHAIL R., MUNTEAN, O., ,,Reactoare chimice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
38. WARNCKE, H.-J., Proc. Int. Conf. Bioreact. Fluid Dyn. (BHRA), Cambridge, England, aprilie, 1986, p. 121.
39. LAINE, J., KNOPPAMĂKL, R., Ind. Eng. Chem. Process Dess, Dev., 18, nr. 3, 1979, p. 501.
40. BLENKE, H. et al., C.P.C.I.A. — Progres et developpement de la technologie alimentaire, Paris, 1977.
41. ROBINSON, B. A., și TESTER, J. W., Chem. Eng. Sci., 41, nr. 3, 1986, p. 469.
42. DECKWER, W.-D. et al., Biotechnol. Biseng., 24, 1984, p. 461.
43. HATCH, R. T., ,,Experimental and Theoretical Studies of Oxygen Transfer in an Air Lift Fermentor", Teză de doctorat, MIT Press Cambridge, 1973.
44. HILLS, J. H., Chem. Eng. J., 12, 1976, p. 89.
45. JHAVERI, A. S. și SHARMA, M. M., Chem. Eng. Sci., 23, 1968, p. 1.
46. SRIDHARAN, K. și SHARMA, M. M., Chem. Eng. Sci., 31, 1976, p. 767.
47. DANCKWERTS, P. V. și SHARMA, M. M., Chem. Engr., 1966, p. 244.
48. ALLENBACH, U. et al. Verfahrenstech., 11, 1977, p. 751.
49. JHAVERI, A. S. și SHARMA, M. M., Chem. Eng. Sci., 22, 1967, p. 1.
50. REITH, T. și BEEK, W. J., Proc. 4-th Europ. Symp. Chem. React. Eng. Bruxelles, 1968, p. 191.
51. DANCKWERTS, P. V., Chem. Eng. Sci., 2, 1953, p. 1.
52. BUFFHAM, P., Chem. Eng. Sci., 38, 1983, p. 1 183.
53. NAOR, P. și SHINNAR, R., Ind. Eng. Chim. Fundam., 2, 1963, p. 278

Intrat în redacție: 6.X.1988

ANIŞOARA BOLD
MIHAI CRUCEANU
IOAN BÂRA
EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE
ANGELICA POPA

Site moleculare zeolitice utilizate ca faze staţionare în cromatografia pe strat subţire

IV. Separări de alcaloizi

C.Z.: 661.183.6:543.544:547.94

Se studiază separarea prin CSS a unor alcaloizi derivaţi de izochinolină, folosind diverse faze staţionare zeolitice. Se fac interpretări teoretice privitoare la mecanismul separării acestor alcaloizi prin CSS, în funcţie, atît de configuraţia lor moleculară, cît şi de structura, aciditatea şi compoziţia chimică a zeoliţilor.

The separation of certain isokynolyne derived alkaloids is studied by thin layer chromatography using different zeolitic stationary stages. The separation mechanism of these alkaloids is theoretically studied by TCL, depending on the molecular aspect and the structure, acidity and chemical composition of the zeolites.

Изучается разделение некоторых алкалоидов производных изохинолина при помощи тонкослойной хроматографии при использовании различных цеолитных стационарных фаз. Теоретически интерпретируют механизм разделения этих алкалоидов при помощи тонкослойной хроматографии как в зависимости от их молекулярной конфигурации, так и в зависимости от структуры, кислотности и химического состава цеолитаов.

Cercetarea comportării zeoliţilor ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire a făcut obiectul unor lucrări anterioare, în care au fost studiate atît condiţiile de formare a stratului subţire aderent pe plăcile de sticlă, folosind zeoliţi de tip Na*A* şi Na*X* [1], cît şi posibilităţile de separare a unor cationi anorganici [2] şi a unor coloranţi [3]. De asemenea, au fost abordate şi unele aspecte teoretice, referitoare la mecanismul separării cationilor [4]. Cercetările în această direcţie au dus la rezultate interesante, atît pentru chimia analitică, îmbogăţindu-i lista fazelor staţionare pentru cromatografia pe strat subţire (CSS), cît şi pentru lărgirea ariei de investigare a zeoliţilor.

În această lucrare, s-a studiat comportarea în cromatografia pe strat subţire a unor compuşi organici, care diferă mult prin dimensiunile lor moleculare, dar care au comună bazicitatea proprie alcaloizilor izochinolinici. Ca fază staţionară, s-a folosit o gamă largă de zeoliţi, care diferă prin mărimea ferestrelor de acces şi prin conţinutul în siliciu, care controlează aciditatea suprafeţei.

Partea experimentală

Zeoliţii utilizaţi pentru faza staţionară sînt prezentaţi în tabelul 1. După sinteză, aceştia au fost supuşi unei operaţii de condiţionare granulometrică, lucrîndu-se cu fracţia avînd $2{,}5 < d < 4{,}5$.

Alcaloizii studiaţi şi unele caracteristici ale acestora sînt prezentate în tabelul 2.

Faza mobilă a fost formată din sistemul acetonă: xilen: metanol: amoniac, în raport 5:4: 0,6: 0,5 v/v.

Tabelul 1
CARACTERISTICI ALE ZEOLIŢILOR — FAZĂ STAŢIONARĂ

Caracteristici	Na*A*	Na*X*	Na-mordenit	Na-ZSM-5	H*X*
$\bar{d}$ canale, Å	4	13	6,7—7,0	5,4—5,6 5,1—5,5	13
Sistem dimensional de canale	tri-	tri-	bi-	bi-	tri-
SiO_2/Al_2O_3	1,98	2,50	9,82	42,10	2,50

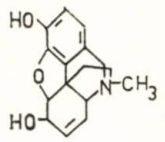
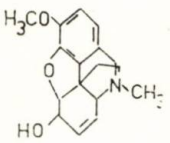
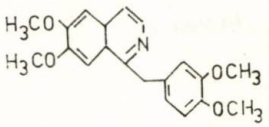
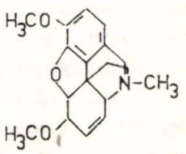
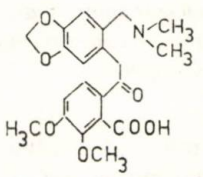
Conf. dr. chim. ANIŞOARA BOLD, prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. EVELINE POPOVICI, dr. chim. AURELIA VASILE şi dr. chim. ANGELICA POPA Institutul Politehnic—Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. biolog IOAN BÂRA, Centrul de Cercetări Biologice—Iaşi.

Localizarea şi identificarea petelor separate s-a realizat prin pulverizarea cu reactivul Dragendorf.

Separările au fost efectuate pe plăci de sticlă cu dimensiunile 10×20 cm, pe care s-a depus un strat

Tabelul 2

CARACTERISTICI ALE ALCALOIZILOR STUDIAŢI

Denumire	Structură	Caracteristici
Morfina		$M = 303{,}37$ $10 < d < 14$ Å
Codeina		$M = 317{,}39$ $20 < d < 25$ Å
Papaverina		$M = 375{,}86$ $12 < d < 18$ Å
Tebaina		$M = 218{,}12$ $12 < d < 18$ Å
Narceina		$M = 194{,}20$ $7 < d < 10$ Å

subţire obţinut dintr-o suspensie de zeolit, liant ($CaSO_4$ 1/2 H_2O) în apă distilată.

Rezultate şi discuţii

Pentru a se putea aprecia posibilitatea de separare a alcaloizilor studiaţi, după efectuarea separărilor, au fost calculate valorile R_f, prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

VALORILE MEDII R_f

	NaA	NaX	Na-mordenit	Na-ZSM-5	HX
Morfină	0,33	0,57	0,28	0,52	0,58
Codeină	1,00	0,85	0,92	0,80	0,96
Papaverină	0,94	0,93	0,92	0,98	0,95
Tebaină	0,94	0,90	0,92	0,98	0,97
Narceină	0,28	0,28	0,15	0,13	0,21

Valorile R_f mici pentru morfină şi narceină, în sistemul studiat, permit să se afirme că acestea manifestă forţe puternice de interacţiune cu faza staţionară. Pentru ceilalţi alcaloizi care prezintă o bazicitate relativ redusă (codeină $K_b = 7{,}9 \cdot 10^{-7}$; papaverină $pK_a = 5{,}98$) interacţiunea este mai puternică cu faza mobilă, ceea ce explică valorile R_f mai mari.

Posibilităţile de separare a alcaloizilor cercetaţi folosind CSS pe zeoliţi sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

POSIBILITĂŢILE DE SEPARARE A ALCALOIZILOR PRIN CSS PE ZEOLIŢI

	NaA	NaX	Na-mordenit	Na-ZSM-5	HX
Morfină	+	+	+	+	+
Codeină	−	−	+	+	−
Papaverină	−	−	−	+	−
Tebaină	−	−	−	+	−
Narceină	+	+	+	+	+

Se constată că numai morfina şi narceina se pot separa pe toţi zeoliţii cercetaţi. Posibilitatea de separare pentru toţi alcaloizii, însă, o oferă zeolitul Na—ZSM-5.

Se consideră această comportare ca o manifestare a proprietăţilor specifice fazei staţionare — sită moleculară zeolitică. În cazul codeinei, papaverinei şi tebainei, din cauza dimensiunilor ferestrelor de acces, deplasarea lor se realizează printr-un fenomen de adsorbţie pe suprafaţa exterioară a granulelor de zeolit.

În aceleaşi condiţii, narceina, care are o structură ce-i permite evidente posibilităţi de acces în interiorul cavităţilor zeolitice sub acţiunea cîmpului electrostatic zeolitic, interacţionează puternic cu suprafaţa internă, proprie tuturor zeoliţilor.

Ca urmare, deplasarea narceinei pe fază staţionară zeolitică este mult mai redusă, comparativ cu a celorlalţi alcaloizi.

Această deplasare este mai mult frînată în special în cazul migrării pe Na—Mo şi Na—ZSM-5, fapt ce pune în evidenţă o influenţă mai complexă zeolit-alcaloid, în care intervine preponderent aciditatea suprafeţei zeoliţilor, adică valoarea ridicată a raportului molar SiO_2/Al_2O_3.

Migrarea morfinei pe zeoliţi se caracterizează prin valori medii ale R_f-ului cuprinse între R_f-ul narceinei şi R_f-ul celorlalţi alcaloizi analizaţi. Această comportare este rezultatul unei interacţiuni puternice dintre alcaloid şi zeolit, datorate, în principal, bazicităţii ridicate, specifice moleculei de morfină, care favorizează o reţinere puternică la suprafaţa zeolitică.

Aceste concluzii au stat la baza efectuării unor analize privind compoziţia în alcaloizi a extractelor alcoolice din capsulele de *Papaver somniferum*. Utilizînd drept fază staţionară zeolitul Na—ZSM-5, s-au obţinut rezultate comparabile cu cele obţinute pe plăci cu silicagel Merk (fig. 1).

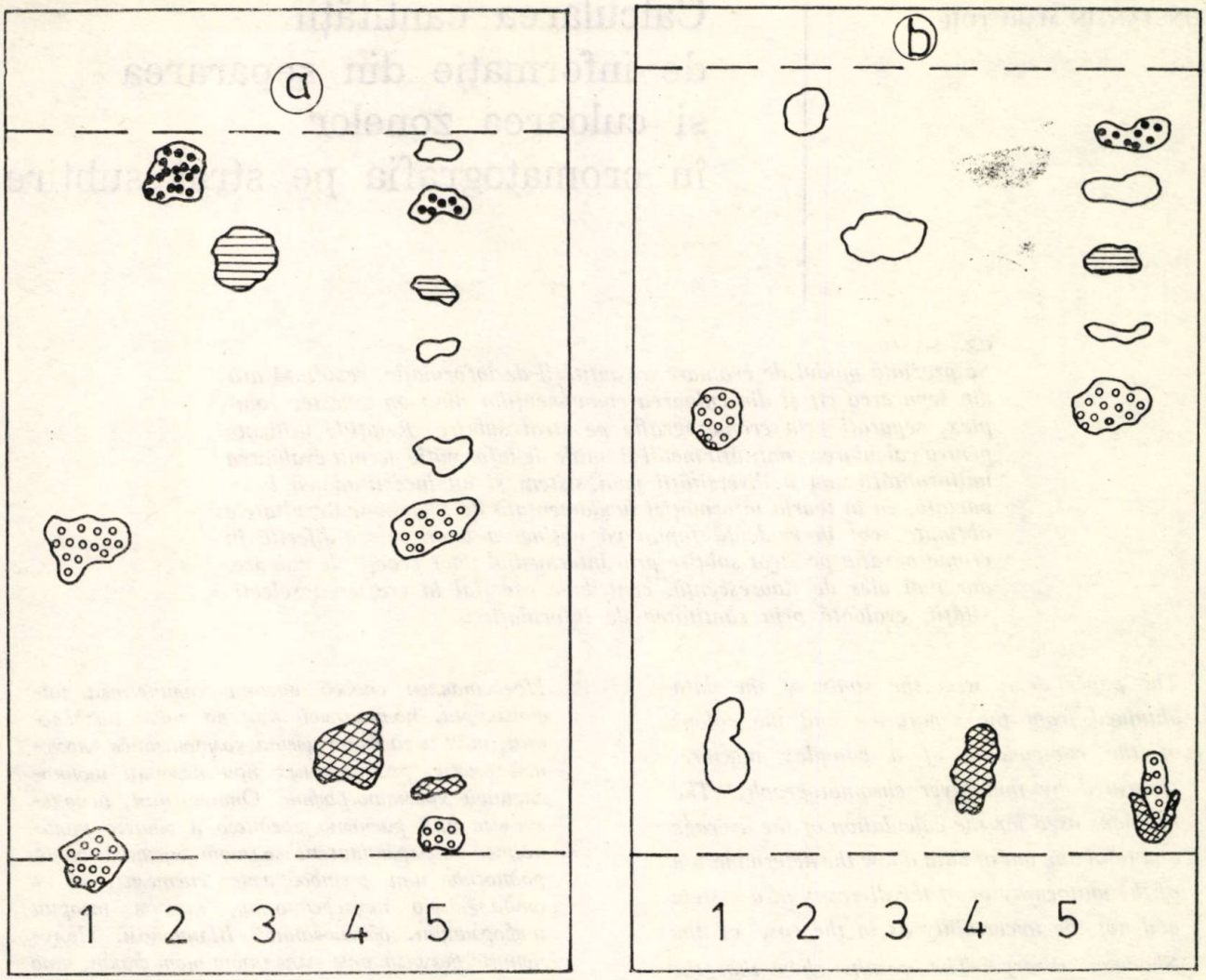


Fig. 1. Analiza comparativă a unui extract de *Papaver somniferum* pe zeolit Na-ZSM-5 *(a)* şi silicagel *(b)*:
1 — morfină; *2* — papaverină; *3* — codeină; *4* — narceina; *5* — extract alcoolic *Papaver somniferum*.

Concluzii

Separarea prin CSS a unor alcaloizi derivaţi de izochinolină este posibilă pe faze staţionare zeolitice.

S-au adus contribuţii privind mecanismul separării acestor alcaloizi pe zeoliţi, în funcţie de configuraţia moleculei de alcaloid şi structura, aciditatea şi compoziţia chimică a zeoliţilor.

Se deschid posibilităţi largi de utilizare a zeoliţilor ca o nouă fază staţionară în CSS, cu rezultate comparabile cu fazele staţionare convenţionale.

Aceste rezultate deschid posibilităţi de utilizare în analize de laborator a zeoliţilor — fază staţionară în CSS.

Bibliografie

1. BOLD, A., POPA, A., CRUCEANU, M., POPOVICI, E. şi GĂBURICI, M., Comunicare la European Conference on Analitical Chemistry, Kracovia, Polonia, 1984.
2. BOLD, A., POPA, A., CRUCEANU, M. şi POPOVICI, E., Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 12, 1984, p. 1 123.
3. BOLD, A., POPA, A., CRUCEANU, M., POPOVICI, E. şi GĂBURICI M., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 6, 1985, p. 554.
4. BOLD, A., POPA, A., CRUCEANU, M., POPOVICI, E. şi GĂBURICI, M., Primul Simpozion „Zeoliţii în tehnologia modernă", Iaşi, 1983.

Intrat în redacţie: 10.II.1988

COSTEL SÂRBU
CONSTANTIN MĂRUŢOIU

Calcularea cantităţii de informaţie din separarea şi culoarea zonelor în cromatografia pe strat subţire

C.Z.: 543.544

Se prezintă modul de evaluare a cantităţii de informaţie, rezultată atît din separarea cît şi din culoarea componenţilor dintr-un amestec complex, separaţi prin cromatografia pe strat subţire. Relaţiile utilizate pentru calcularea cantităţii medii şi totale de informaţie permit evaluarea uniformităţii sau a diversităţii unui sistem şi nu incertitudinea îndepărtată, ca în teoria informaţiei fundamentată de Shannon. Rezultatele obţinute scot în evidenţă faptul că obţinerea unor culori diferite în cromatografia pe strat subţire prin intermediul unor reacţii de culoare, dar mai ales de fluorescenţă, contribuie esenţial la creşterea selectivităţii, evaluată prin cantitatea de informaţie.

The paper deals with the study of the data obtained from the separation and the colour of the components of a complex mixture, separated by thin layer chromatography. The relations used for the calculation of the average and total amount of data allow the determination of the uniformity or of the diversity of a system and not the uncertainty as in the case of the Shannon theory. The results show that the obtaining of different colours by TLC, by colour reactions and especially by fluorescence ones, contribute to the increase of the selectivity determined by the information amount.

Представлен способ оценки количества информации, получаемой как за счёт разделения, так и за счёт цвета компонентов сложной смеси, разделяемых при помощи тонкослойной хроматографии. Отношения, используемые для расчета среднего и общего количества информации позволяют оценить однородность или разнообразие системы, а не отдалённую неуверенность, как в теории информации, обоснованной Шэнноном. Полученные результаты выявляют тот факт, что получение различных цветов на тонкослойных хроматограммах при помощи цветных реакций, а особенно флуоресцентных эффектов, вносит существенный вклад в увеличение селективности, оцениваемой через количество информации.

Criteriile informaţionale sau neinformaţionale utilizate în cromatografia pe strat subţire pînă în prezent ţin cont numai de numărul [1—4], poziţia componenţilor pe placa cromatografică [5], şi de rezoluţia spoturilor adiacente [6, 7], dar nici unul nu ţine seama de culoarea, uneori diferită, alteori identică a zonelor separate.

Avînd în vedere faptul că cromatografia pe strat subţire este, în primul rînd, o metodă de separare şi analiză calitativă şi semicantitativă a amestecurilor multicomponente, pentru a evalua şi compara două variante diferite de separare şi identificare este importantă atît selectivitatea adusă prin separare (poziţia şi lărgimea zonelor) şi limita de detecţie a metodei, cît şi culoarea zonelor.

Dr. chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUŢOIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Astfel, dacă două metode duc la obţinerea de culori diferite ale componenţilor separaţi cu aceeaşi limită de detecţie, trebuie aleasă metoda care permite obţinerea unui număr mai mare de culori ale zonelor. Aceasta deoarece, la culori diferite, identificarea componenţilor se face nu numai după poziţia lor pe distanţa de migrare, ci şi după culoare, în ultimul caz crescînd considerabil exactitatea identificării.

Se regăseşte, în felul acesta, ideea de principiu, conform căreia semnalele multidimensionale — în cazul acesta bidimensional — duc la obţinerea unei cantităţi mai mari de informaţie şi, implicit, la o exactitate mai mare a metodei respective. Avînd în vedere toate acestea, cantitatea de informaţie va fi cu atît mai mare cu cît culorile zonelor vor fi mai diferite.

Utilizînd rezultatele obţinute în separarea pesticidelor organofosforice [8—10], în această lucrare se calculează cantitatea de informaţie rezultată din separarea şi din culoarea zonelor.

Partea experimentală

Teoria informaţiei oferă metode cantitative pentru studierea producerii, conservării, prelucrării, transmisiei şi utilizării practice a informaţiei. Informaţiile, însă, sînt extrem de variate, atît din punctul de vedere al conţinutului şi formei de prezentare, cît şi din punctul de vedere al surselor care le creează şi a modului în care sînt transmise şi recepţionate. De aceea, informaţia trebuie construită pe caracteristicile esenţiale şi cele mai reprezentative, într-o manieră bine definită a lucrurilor şi proceselor din lumea materială şi nu lucruri şi procese ca atare. Cu alte cuvinte, ceea ce se are în vedere cînd se discută despre informaţie nu sînt lucruri şi procese pur şi simplu, ci reprezentarea lor sub formă de numere, ecuaţii, descrieri, simboluri, imagini sau alte caracteristici abstracte.

Teoria statistică a informaţiei, fundamentată de Shannon [11], se bazează pe faptul că informaţia şi incertitudinea sînt sinonime. Deoarece teoria probabilităţilor constituie studiul matematic al incertitudinii, ea este fundamentală şi în teoria informaţiei.

Punctul de plecare a lui Shannon în elaborarea teoriei informaţiei l-au constituit lucrările lui Hartley, primul care a introdus noţiunea de cantitate de informaţie [12]. Hartley defineşte cantitatea de informaţie astfel: informaţia obţinută prin precizarea uneia din n variante echiprobabile este egală cu logaritmul lui n în baza 2. Notînd această informaţie cu I, se obţine:

$$I = \log_2 n = -\log_2 p \tag{1}$$

unde $p = \frac{1}{n}$ reprezintă probabilitatea de realizare a unei variante.

Măsura informaţiei introdusă de Hartley corespunde, însă, unui număr restrîns de cazuri, deoarece, în general, stările unui proces, rezultatele unui experiment sau evenimentele apărute într-un sistem nu sînt echiprobabile. Shannon a sesizat acest aspect şi a propus ca măsură pentru cantitatea de informaţie obţinută prin precizarea uneia din n stări realizabile cu probabilităţi diferite, media ponderată a celor n cantităţi de informaţie individuale, ce s-ar obţine în ipoteza că fiecare dintre acestea s-ar produce, în condiţii de echiprobabilitate, cu probabilitatea p_i. Conform formulei (1), media ponderată după probabilităţi a celor n cantităţi de informaţie astfel obţinute se va calcula cu relaţia:

$$H(p_1, p_2, \ldots, p_n) = \sum_{i=1}^{n} p_i I_i / \sum_{i=1}^{n} p_i \tag{2}$$

Înlocuind în relaţia (2) expresia lui I_i dată de relaţia (1) şi ţinînd seama că $\sum_{i=1}^{n} p_i = p_1 + p_2 + \ldots + p_n = 1$, se obţine în continuare:

$$H_{(p)} = \frac{-p_1 \log_2 p_1 - p_2 \log_2 p_2 - \ldots - p_n \log_2 p_n}{p_1 + p_2 + \ldots + p_n} =$$

$$= -\sum_{i=1}^{n} p_i \log_2 p_i \tag{3}$$

Deoarece relaţia (3), prezintă o analogie perfectă cu formula stabilită de Boltzmann pentru calculul entropiei fizice a unui sistem, cantitatea medie de informaţie a fost denumită „entropie informaţională".

Trebuie subliniat, însă, că noţiunea de entropie, aşa cum este utilizată în teoria informaţiei, este mai generală decît entropia termodinamică. Privită ca o măsură a dezordinii în mişcarea atomică şi moleculară, entropia termodinamică este un caz special al noţiunii generale de entropie, ca o măsură a oricărui tip de dezordine, de incertitudine sau uniformitate [13].

De obicei, ecuaţia (3) a fost utilizată în descrierea unui experiment în care o variabilă aleatoare ia k valori diferite, avînd probabilităţile $p_1, p_2, \ldots, p_k$. Cantitatea de informaţie I, fiind definită ca diferenţa dintre valorile entropiei înainte şi după experiment [4]:

$$I = H_{(p_0)} - H_{(p_1)} \tag{4}$$

Astfel, în teoria statistică a informaţiei a lui Shannon, informaţia este măsurată prin intermediul incertitudinii îndepărtate. Cînd într-un experiment incertitudinea este complet eliminată, cantitatea de informaţie este egală cu entropia iniţială:

$$I_{max} = H_{(p_0)} = -\sum_{i=1}^{k} p_i \log_2 p_i \tag{5}$$

Dacă toate stările k ale experimentului sînt echiprobabile, atunci:

$$H_{(p)} = \log_2 k; \qquad I = \log_2 \frac{k_0}{k_1} \tag{6}$$

unde k_0 şi k_1 reprezintă numărul de stări înainte şi după experiment. În cazul în care incertitudinea a fost complet îndepărtată ($k_1 = 1$), cantitatea de informaţie este maximă şi va fi egală cu entropia iniţială:

$$I_{max} = \log_2 k_0 = H_{(p_0)} \tag{7}$$

Calcularea cantităţii de informaţie cu ajutorul relaţiilor (4—7) în chimia analitică este, în general, dificilă, deoarece nu se cunoaşte incertitudinea (numărul de stări) *apriori* experimentului. De aceea, în chimia analitică se vor utiliza procedeele neprobabilistice.

Metodele neprobabilistice în teoria informaţiei extind noţiunea de cantitate de informaţie de la o măsură a incertitudinii eliminate la cea a uniformităţii eliminate sau la o măsură a diversităţii (variabilităţii), în conformitate cu conceptul lui Ashby [13], după care informaţia este condiţionată de variabilitate. Din această interpretare generalizată, rezultă că procedeele informaţionale teoretice se pot aplica la determinarea aşa-numitei informaţii

structurale — cantitatea de informaţie conţinută în structura unui anumit sistem.

Orice structură este construită dintr-un anumit număr de elemente (N) care pot fi, pe baza unui criteriu de echivalenţă stabilit, distribuite în subseturi de elemente echivalente. O schemă de probabilitate finită poate fi asociată unei asemenea distribuţii:

$$\begin{bmatrix} N_1, N_2, \ldots, N_k \\ p_1, p_2, \ldots, p_k \end{bmatrix}$$

în care $p_i = N_{i/N}$ este probabilitatea ca un anumit element să aparţină subsetului i format din N_i elemente.

Entropia $H_{(p)}$ a distribuţiei de probabilitate a elementelor unei anumite structuri, aşa cum s-a definit prin ecuaţia (3), poate fi privită ca o măsură a cantităţii medii de informaţie, I, conţinută în fiecare element al structurii:

$$\bar{I} = -\sum_{i=1}^{k} p_i \log_2 p_i \qquad (8)$$

Pentru calcularea cantităţii totale de informaţie conţinută într-o anumită structură, s-a propus următoarea relaţie [14]:

$$I = N \cdot \bar{I} = N \log_2 N - \sum_{i=1}^{k} N_i \log_2 N_i \qquad (9)$$

Conceptul de „informaţie structurală", bazat pe interpretarea ecuaţiilor (8) şi (9), derivă din punctul de vedere generalizat asupra cantităţii de informaţie ca o măsură a variabilităţii. Într-un sistem format din elemente identice, nu va exista variabilitate, în acest caz $k = 1$, $N_i = N$ şi $I = \bar{I} = 0$. În cazul extrem de maximă variabilitate a elementelor unei structuri, $k = N$, $N_i = 1$ şi cantitatea de informaţie conţinută în acea structură va fi maximă:

$$I_{max} = N \log_2 N, \quad \bar{I}_{max} = \log_2 N \qquad (10)$$

Deoarece în toate relaţiile s-a folosit logaritmul în baza doi, unitatea de măsură a informaţiei va fi bitul. Cuvîntul bit provine de la „bynary digit", care în limba engleză înseamnă cifră binară. S-a adoptat această denumire, deoarece precizarea uneia din cifrele 0 sau 1 ale sistemului de numeraţie binar constituie o informaţie unitate.

În această lucrare, pentru estimarea cantităţii de informaţie din separarea şi culoarea zonelor obţinute în cromatografia pe strat subţire s-au utilizat relaţiile (8) şi (9), a căror justificare teoretică a fost redată anterior.

Rezultate şi discuţii

Pentru a ilustra modul de calcul al cantităţii de informaţie din separarea şi culoarea zonelor în cromatografia pe strat subţire, s-au folosit rezultatele obţinute privind separarea unor pesticide organofosforice pe silicagel R impregnat cu TiO_2 [8]. Vizualizarea s-a realizat prin pulverizarea plăcilor cu o soluţie de galben de pinacryptol 0,1% în alcool — apă (1 : 1) şi examinare în ultraviolet la 366 nm, atît înainte, cît şi după încălzirea plăcilor în etuvă la 150—200°C. În tabelul 1, sînt redate valorile hR_f, culorile de fluorescenţă obţinute după pulverizare şi după încălzire, şi distribuţia componenţilor şi culorilor acestora în cele 10 grupuri de unităţi hR_f. Compuşii din acelaşi grup se consideră neseparaţi, adică sînt identici din punctul de vedere al valorilor hR_f, sau al culorilor obţinute.

Cu ajutorul relaţiei (8), s-a calculat cantitatea de informaţie medie rezultată numai din separarea componenţilor $\bar{I}_s$, cantitatea de informaţie medie rezultată din culorile diferite obţinute după pulverizare $\bar{I}_p$, cantitatea de informaţie medie rezultată după încălzire $\bar{I}_t$ şi cantităţile medii de informaţie rezultate din separarea şi culorile obţinute după pulverizare şi încălzire $\bar{I}_{s,p}$, respectiv, $\bar{I}_{s,t}$.

$$\bar{I}_S = -\frac{3}{10}\log_2\frac{3}{10} - 3\left(\frac{1}{10}\log_2\frac{1}{10}\right) - 2\left(\frac{2}{10}\log_2\frac{2}{10}\right) =$$

$$= 0{,}5211 + 3(0{,}3322) + 2\,(0{,}4605) = 2{,}44 \text{ biţi}$$

$$\bar{I}_p = -\frac{7}{10}\log_2\frac{7}{10} - \frac{3}{10}\log_2\frac{3}{10} = 0{,}3602 + 0{,}5211 =$$

$$= 0{,}88 \text{ biţi}$$

$$\bar{I}_t = -\frac{4}{10}\log_2\frac{4}{10} - \frac{4}{10}\log_2\frac{4}{10} - \frac{2}{10}\log_2\frac{2}{10} =$$

$$= 2(0{,}5288) + 0{,}4605 = 1{,}51 \text{ biţi}$$

$$\bar{I}_{s,p} = -\frac{2}{10}\log_2\frac{2}{10} - 8\left(\frac{1}{10}\log_2\frac{1}{10}\right) = 0{,}4605 +$$

$$+ 8(0{,}3322) = 3{,}11 \text{ biţi}$$

$$\bar{I}_{s,t} = 10\left(-\frac{1}{10}\log_2\frac{1}{10}\right) = 3{,}32 \text{ biţi}$$

Dacă se utilizează relaţia (9) pentru calcularea cantităţii de informaţie totală, se obţin valori de zece ori mai mari, de exemplu cantitatea de informaţie totală rezultată atît din separarea, cît şi din culoarea zonelor va fi $I_{s,t} = 33{,}2$ biţi.

Din valorile obţinute, se observă că, după încălzire, se obţine o diferenţiere totală a celor zece componenţi, realizîndu-se cantitatea de informaţie maximă necesară identificării fiecărui component. Aceasta, deoarece, după colorarea diferită a zonelor, componenţii din acelaşi grup din punctul de vedere al valorilor hR_f trebuie repartizaţi în grupuri diferite. Din punct de vedere probabilistic, este ca şi cum ar exista, iniţial, într-o urnă trei bile notate cu 1, o bilă notată cu 2, una notată cu 4, una cu 5, două cu 7 şi alte două cu 8. În acest caz, probabilitatea de extragere a fiecărui tip de bilă va fi $\frac{3}{10}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, şi, respectiv, $\frac{2}{10}$. Dacă, însă, cele trei bile din primul grup, precum şi cele din grupurile 7 şi 8 se vopsesc diferit, se ajunge în situaţia în care există în urnă 10 bile total diferite (fie din punctul de vedere al valorilor hR_f fie al

Tabelul 1

VALORILE hR_f, CULORILE DE FLUORESCENȚĂ OBȚINUTE DUPĂ PULVERIZARE ȘI DUPĂ ÎNCĂLZIRE ȘI DISTRIBUȚIA COMPONENȚILOR ȘI CULORILOR ACESTORA ÎN CELE 10 GRUPURI DE UNITĂȚI hR_f [8].

Nr. crt.	Denumirea compusului	hR_f	Culoarea zonelor după pulverizare	Culoarea zonelor după încălzire	Intervalul fiecărui grup de valori hR_f	Numărul componenților din fiecare grup	Culoarea componenților din fiecare grup	
							după pulverizare	după încălzire
1	Etilparation	62	galbenă	verde	0–10	3	galbenă, galbenă, neagră	verde, galbenă, gri
2	Malation	37	galbenă	verde	11–20	1	galbenă	gri
3	Disulfoton	72	neagră	gri	21–30	0		
4	Clorfenvinfos	13	galbenă	gri	31–40	1	galbenă	verde
5	Dimetoat	0	galbenă	verde	41–50	1	galbenă	gri
6	Dipterex	0	galbenă	galbenă	51–60	0		
7	Fenilclorofos	77	galbenă	verde	61–70	2	galbenă, neagră	verde, galbenă
8	Zolone	47	galbenă	gri	71–80	2	neagră, galbenă	gri, verde
9	Metasistox O	65	neagră	galbenă	81–90	0		
10	Metasistox S	8	neagră	gri	91–100	0		

culorilor). În acest din urmă caz, probabilitatea de extragere a oricărei bile va fi $\frac{1}{10}$.

Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că colorarea diferită a componenților total separați nu aduce informație. În acest caz, se realizează informație redundantă, sistemul de separare—identificare fiind un sistem redundant. De exemplu, după pulverizare și încălzire, cantitatea de informație redundantă va fi:

$$\bar{I}_r = \bar{I}_s + \bar{I}_t - \bar{I}_{s,t} = 2{,}44 + 1{,}51 - 3{,}32 = 0{,}63 \text{ biți}$$

Concluzii

Obținerea unor culori cît mai diferite prin intermediul unor reacții de culoare, dar mai ales prin intermediul unor reacții de fluorescență sau alte procedee de colorare [15—16] în cromatografia pe strat subțire contribuie esențial la creșterea selectivității. Este interesant de remarcat, de asemenea, că, deși în cromatografia pe strat subțire analiza se face, aproape întotdeauna, prin reacții de culoare sau de fluorescență, scopul principal în alegerea unei astfel de reacții a fost, în primul rînd, limita de detecție și, numai în cazuri rare, s-a subliniat avantajul selectivității aduse de reacția de culoare sau de fluorescență privind analiza amestecurilor complexe. Colorarea diferită permite identificarea componenților (zonelor) parțial separați și semnalează suprapunerea totală (dacă este cazul) a anumitor componenți (zone).

Din punctul de vedere al teoriei informației, aceasta înseamnă obținerea unei cantități de informație mai ridicate, care se va calcula, fie cu ajutorul relației (8), fie cu ajutorul relației (9). Mărimile $\bar{I}$ și I din ecuațiile (8) și (9) se pot folosi ca indici informaționali de structură, exprimînd într-o formă cantitativă, gradul de complexitate a unui sistem. Aceștia constituie un mijloc deosebit de util pentru discriminarea structurilor asemănătoare, permițînd codificarea informației structurale. În felul acesta, se realizează o caracterizare mai generală a sistemelor și fenomenelor, permițînd obținerea unor noi rezultate pe baza valorilor extreme ale indicilor informaționali.

Bibliografie

1. SOUTO, J. și GONZALEZ de VALESI, A., J. Chromatog., 46, 1970, p. 274.
2. MASSART, D. L., J. Chromatog., 79, 1973, p 157.
3. MASSART, D. L., De CLERCQ, H. și SMITS, R., Euroanalysis II Conference, Budapest, 1975, p. 119.
4. LITEANU, C. și RÎCA, I., Anal. Chem., 51, 1979, p. 1 986.
5. NAȘCU, H., SÂRBU, C., MORARU, E. și HODIȘAN, T., Rev. Chim. (București), 33, nr. 6, 1982, p. 550.
6. HODIȘAN, T., SÂRBU, C. și NAȘCU, H., Rev. Chim. (București), 31, nr. 4, 1980, p. 383.
7. HODIȘAN, T., SÂRBU, C. și LUNGU, M., Studia Univ. Babeș-Bolyai. Chem., XXVII, 1982, p. 22.
8. SÂRBU, C., MĂRUȚOIU, C. și LITEANU, C., Rev. Chim. (București), 35, nr. 6, 1984, p. 539.
9. MĂRUȚOIU, C., SÂRBU, C., VLASSA, M., LITEANU C. și BODOGA, P., Analysis, 14, 1986, p. 95.
10. MĂRUȚOIU, C., VLASSA, M., SÂRBU, C. și NAGY, S., J. HRCC și CC, 10, 1987, p. 465
11. SHANNON, C. E., Bell. Syst. Tech. J., 27, 1948, p. 379.
12. IONESCU, D., „Codificare și coduri", Ed. Tehnică, București, 1981, p. 31.
13. ASHBY, R. W., „Introducere în cibernetică", Ed. Tehnică, București, 1972.
14. BONCHEV, D., Math. Chem., 7, 1979, p. 65.
15. SÂRBU, C., MĂRUȚOIU, C. și HEGEDÜS, Zs., Rev. Chim. (București), 37, nr. 4, 1986, p. 330.
16. SÂRBU, C. și MĂRUȚOIU, C., Rev. Chim. (București), 37, nr. 5, 1986, p. 324.

Intrat în redacție: 9.VIII.1988

LUMINIŢA VLĂDESCU
MIRELA DUMITRA

Metode spectrometrice de determinare a fierului(III) din hidroxizi alcalini

C.Z.: 543.42.062:546.723

Au fost stabilite condiţiile de lucru pentru folosirea KSCN şi a feronului ca reactivi de culoare pentru determinarea spectrometrică a fierului (III) din hidroxizi alcalini. Ambele metode se utilizează după neutralizarea probelor cu HCl de puritate corespunzătoare. Au fost studiate: acţiunea concentraţiei de NaCl (şi KCl), a solvenţilor organici şi a concentraţiei de fier (III) asupra absorbanţei soluţiei, în prezenţă de KSCN şi, respectiv, de feron. Cele două metode spectrometrice au fost aplicate pe probe de NaOH şi KOH p.a.

The working conditions for the KSCN and Feron application as colour reagents in the spectrometric determination of iron (III) in alkaline hydroxides were established. The two methods were used after the neutralization of the samples with HCl electronic use. The action of NaCl (and KCl) concentration, of the organic solvents and the iron (III) concentration on the solution absorbance in the presence of KSCN and Feron respectively, have been studied. The spectrometric methods were applied on NaOH and KOH p.a. samples.

Установлены условия работы для использования роданистого калия и ферона в качестве цветных реагентов для спектрометрического определения железа (III) в гидроксидах щелочных металлов. Оба метода используют после нейтрализации проб HCl соответствующей чистоты. Изучались: действие концентрации NaCl (и KCl), органических растворителей и концентрации железа (III) на абсорбанцу раствора в присутствии KSCN и ферона. Упомянутые два спектрометрических метода были применены к пробам NaOH и KOH ч.д.а.

Determinarea cantitativă a fierului din hidroxizi alcalini constituie o problemă importantă a stabilirii calităţii acestor produşi.

În cazul hidroxizilor alcalini de puritate ridicată, se impun limite foarte scăzute pentru conţinutul permis de fier. Din acest motiv, în lucrările din literatură se propun pentru determinarea fierului (III) metode spectrometrice, cunoscute pentru marea lor sensibilitate. În acest scop, se folosesc reactivii organici: batofenantrolina, după reducerea Fe(III) la Fe(II), complexul fiind extras în alcool *i*-amilic [1]; 1,10-fenantrolina şi KSCN, cu extracţia complexului în $CHCl_3$ [2]; oxina, [3]; α,α-dipiridil, după reducerea Fe(III) la Fe(II) [4] şi rodamină — $CHCl_3$ [4].

Deoarece nici o metodă spectrometrică nu poate fi aplicată direct pe soluţii de hidroxizi alcalini, ci numai după neutralizare, problema determinării fierului din hidroxizi alcalini devine problema dozării acestui element din soluţii de săruri alcaline de concentraţii diferite.

Se ştie că fierul (III) formează cu feronul (acid 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic) la pH = 5,5 un complex stabil cu raportul de combinare Fe : R = = 1 : 3 [5]. Acest complex stă la baza uneia dintre cele mai sensibile metode de determinare spectrometrică a fierului (III), care are şi calitatea de a prezenta o bună selectivitate [6]. Prin cuplarea metodei spectrometrice cu un procedeu de schimb ionic, se pot înlătura şi puţinele interferenţe ionice existente [7].

Tiocianatul de potasiu este un reactiv utilizat, de asemenea, pentru determinarea spectrometrică a fierului (III) [8]. Sensibilitatea metodei creşte mult, prin folosirea solvenţilor organici miscibili cu apa [9].

În această lucrare, s-au stabilit condiţiile de lucru pentru aplicarea metodelor de determinare spectrometrică a fierului (III) în prezenţă de KSCN şi, respectiv, de feron, din hidroxizi alcalini, după neutralizare cu HCl de puritate corespunzătoare.

Partea experimentală

S-au utilizat următoarele materiale şi aparate: soluţii apoase de $FeCl_3$ 10^{-2}; M $2 \cdot 10^{-3}$ M, şi 10^{-3}M; soluţii apoase de NaCl, p.a., 5, 3 şi 1M; soluţie apoasă de feron $5 \cdot 10^{-3}$M; soluţie apoasă de KSCN 10%; HCl 37%, d = 1,18 g/cm³, de uz electronic; soluţie tampon acid acetic — acetat de sodiu de pH = 5,6; acetonă, de uz electronic; alcool etilic, de uz electronic; dioxan, de uz cromatografic; spectrometre SPEKORD UV-VIS şi SPECOL Carl Zeiss — Jena.

Dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU, Institutul Politehnic—Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. MIRELA DUMITRA, Combinatul Chimic – Rîmnicu-Vîlcea.

Rezultate şi discuţii

În scopul stabilirii condiţiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a fierului (III) din probe de hidroxizi alcalini, folosind KSCN şi, respectiv, feron, s-a studiat influenţa lungimii de undă, a concentraţiei de NaCl şi KCl, a solvenţilor organici şi a concentraţiei de fier (III) asupra absorbanţei soluţiilor ce conţineau unul din reactivii de culoare.

Stabilirea condiţiilor de lucru pentru determinarea spectrometrică a fierului din hidroxizi alcalini, folosind KSCN

Pentru a stabili influenţa concentraţiei de NaCl asupra absorbanţei soluţiilor apoase în sistem Fe(III) — KSCN, s-au preparat în baloane cotate de 25 cm^3 probe ce conţineau volume exact măsurate dintr-o soluţie de Fe^{3+} 10^{-3}M, cîte 5 cm^3 de soluţie de KSCN 10% şi cîte 5 cm^3 de soluţie de NaCl 5M. Baloanele au fost aduse la semn cu apă distilată. Absorbanţa soluţiilor s-a măsurat la $\lambda = 475$ nm, faţă de apă. S-au repetat determinările pentru soluţii preparate în acelaşi mod, dar în care s-au adăugat cîte 15 cm^3 soluţie de NaCl 5M.

În figura 1 se vede că prezenţa NaCl în concentraţii pînă la 3M nu afectează valoarea absorbanţei soluţiilor care conţin complecşii fierului (III) cu SCN^-.

Rezultate analoage s-au obţinut şi în cazul folosirii KCl, în loc de NaCl.

Deci, metoda de determinare spectrometrică a fierului (III) cu KSCN poate fi aplicată la dozarea ionilor Fe^{3+} din soluţii de hidroxizi alcalini, după neutralizare cu HCl de uz electronic.

Pentru a mări sensibilitatea metodei, s-a urmărit influenţa concentraţiei de acetonă asupra absorbanţei. În acest scop, s-au preparat la baloane cotate de 25 cm^3 soluţii care conţineau $2{,}24 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}/cm^3, 2% KSCN, 1M NaCl şi între 25—76% acetonă. Pentru a asigura condiţii de solubilitate totală a NaCl, nu s-a lucrat la conţinuturi de acetonă mai mari de 76% şi concentraţii de NaCl de peste 1M.

După cum se vede din figura 2, absorbanţa creşte odată cu creşterea conţinutului de acetonă în amestecul de solvenţi.

Variaţia absorbanţei cu concentraţia de Fe^{3+} din soluţie a fost trasată folosind probe cu conţinut variabil de Fe^{3+} şi concentraţii constante din ceilalţi reactivi: 2% KSCN, 1M NaCl, 76% acetonă.

În aceste condiţii (fig. 3), se obţine o dreaptă pe domeniul de concentraţie $0{,}2 \cdot 10^{-6}$—$2{,}2 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}/cm^3. Liniaritatea dependenţei $A = f(c_{Fe^{3+}})$ se menţine şi la concentraţii mai mari de fier, dar valorile nu au fost cuprinse în grafic, deoarece astfel de situaţii nu se vor întîlni în analiza hidroxizilor alcalini de puritate înaltă.

Repetarea experienţelor în prezenţă de KCl a dus la rezultate analoage celor obţinute la folosirea NaCl.

Deci, fierul poate fi determinat spectrometric din probe de hidroxizi alcalini, după neutralizare cu HCl de puritate corespunzătoare, folosind ca reactiv

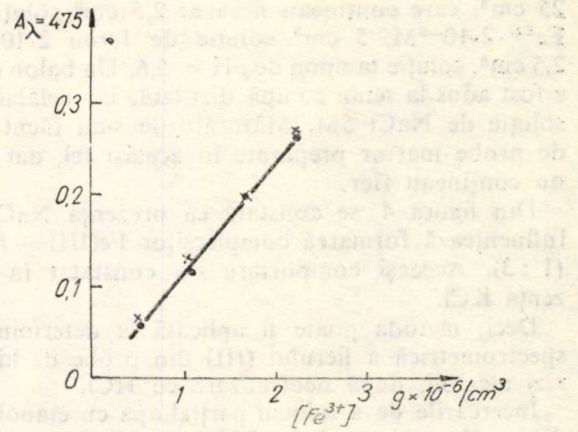


Fig. 1. Influenţa concentraţiei de NaCl asupra absorbanţei în sisteme Fe^{3+} — SCN^- — apă:
● — NaCl 1M; × — NaCl 3M.

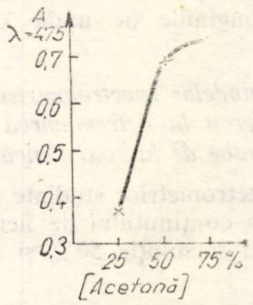


Fig. 2. Influenţa concentraţiei de acetonă asupra absorbanţei în sisteme Fe^{3+} — SCN^- — NaCl 1M, în solvenţi micşti apă—acetonă.

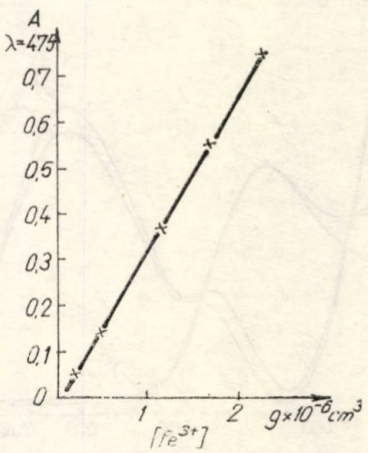


Fig. 3. Influenţa concentraţiei de Fe^{3+} asupra absorbanţei în sisteme Fe^{3+} — SCN^- — NaCl 1M — 50% acetonă — 50% apă.

de culoare KSCN, în soluţii apoase, sau în solvenţi micşti apă — acetonă.

Stabilirea condiţiilor de lucru pentru determinarea spectrometrică a fierului din hidroxizi alcalini în prezenţă de feron

În scopul stabilirii influenţei concentraţiei de NaCl asupra absorbanţei soluţiilor apoase în sistem Fe (III) — feron, s-au trasat spectrele $A = f(\lambda)$ pentru două soluţii preparate în baloane cotate de

25 cm³, care conţineau fiecare: 2,5 cm³ soluţie de Fe^{3+} $2 \cdot 10^{-3}$M, 5 cm³ soluţie de feron $2 \cdot 10^{-3}$M, 2,5 cm³, soluţie tampon de $pH = 5,6$. Un balon cotat a fost adus la semn cu apă distilată, iar celălalt, cu soluţie de NaCl 5M. Măsurătorile s-au făcut faţă de probe martor preparate în acelaşi fel, dar care nu conţineau fier.

Din figura 4, se constată că prezenţa NaCl nu influenţează formarea complecşilor Fe(III) — feron (1 : 3). Aceeaşi comportare s-a constatat în prezenţa KCl.

Deci, metoda poate fi aplicată la determinarea spectrometrică a fierului (III) din probe de hidroxizi alcalini, după neutralizare cu HCl.

Încercările de a înlocui parţial apa cu etanol sau dioxan în proporţie de 76% au dus la scăderea absorbanţei soluţiilor preparate în solvenţi micşti.

Dreptele din figura 5 arată că absorbanţa creşte liniar cu concentraţia de Fe^{3+} pe intervalul $0,5 \cdot 10^{-6}$ —$11,2 \cdot 10^{-6}$ g Fe^{3+}/cm^3 în soluţii care conţin NaCl 3M, pentru lungimile de undă $\lambda = 360$ şi $\lambda = 620$ nm.

Aplicarea metodelor spectrometrice în prezenţă de KSCN şi de feron la determinarea conţinutului de fier (III) din probe de hidroxizi alcalini.

Metodele spectrometrice studiate au fost aplicate la determinarea conţinutului de fier(III) din probe de NaOH solid şi soluţie 50% şi de KOH solid.

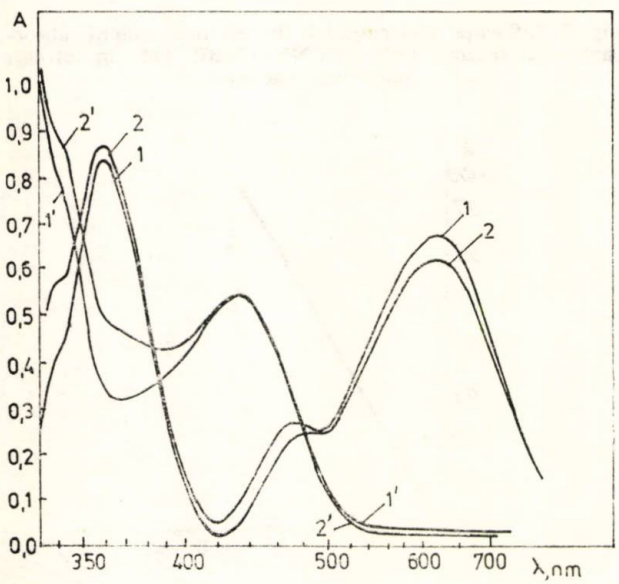


Fig. 4. Dependenţa absorbanţei de lungimea de undă în sisteme Fe^{3+} — feron, în absenţa şi în prezenţa NaCl: *1* — spectrul complexului faţă de reactiv; *2* — spectrul complexului în prezenţă de NaCl 3M, faţă de reactiv; *1'* — spectrul reactivului faţă de apă; *2'* — spectrul reactivului în soluţie de NaCl 3M, faţă de apă.

Titrul soluţiei de NaOH 50% s-a determinat în cote parte diluate, prin titrare cu soluţie de HCl 0,1N fixanal.

Probele de hidroxid alcalin şi de HCl (de uz electronic) au fost luate în aşa fel, încît, după neutralizare, să ducă la soluţii de NaCl 5M şi, respectiv, de KCl 3M. Din aceste soluţii, s-au pipetat în baloane cotate de 25 cm³ volume de 5 cm³ pentru determinarea cu KSCN în solvenţi micşti şi de 15 cm³ în cazurile

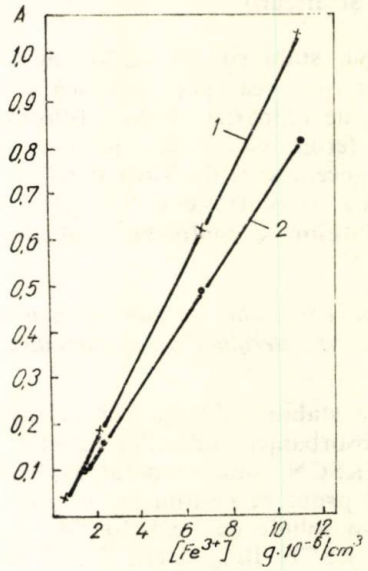


Fig. 5. Influenţa concentraţiei de Fe^{3+} asupra absorbanţei în sisteme Fe^{3+} — feron — NaCl 3M: *1* — $\lambda = 360$ nm; *2* — $\lambda = 620$ nm.

determinărilor cu KSCN şi cu feron în soluţii apoase.

Pentru verificare, rezultatele s-au comparat cu datele obţinute prin aplicarea metodei [4] şi cu cele indicate de buletinul de analiză al produsului.

Rezultatele din tabelul 1 arată o bună concordanţă între datele obţinute prin aplicarea metodelor spectrometrice propuse şi a celei de referinţă, precum şi cu conţinutul indicat de furnizor.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII CONŢINUTULUI DE FIER (III) DIN PROBE DE HIDROXIZI ALCALINI

Proba de hidroxid alcalin	Metode de determinare				Conform buletinului de analiză
	KSCN apă	KSCN apă — acetonă	feron	[4]	
	conţinut Fe (III), %				
NaOH soluţie 50%	0,0008	0,0009	0,0010	0,0010	0,0009
NaOH solid	0,0034	0,0040	0,0030	0,0032	0,0030
KOH solid	0,0006	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005

Concluzii

Cantităţi de ordinul 10^{-4} g Fe% în hidroxizi alcalini pot fi determinate spectrometric folosind ca reactivi de culoare KSCN, sau feronul, după neutralizarea probelor cu HCl de uz electronic.

Bibliografie

1. SHAFRAM, I. G., VZOROVA, I. F. şi FIDLON, L. K., Metodî Anal. Khim. Reactivov Prep., **15**, 1968, p. 128.
2. LITEANU, C., CRIŞAN, I. A. şi MARIAN, M., Studii şi cercetări, Universitatea — Cluj–Napoca, **39**, 1968, p. 1.
3. AWAYA, H., NIYOSHI, S. şi MOTOJIMA, K., Bunseki Kagaku, **6**, 1957, p. 503.
4. GOGNEVA, M. H. şi VODIANIKOVA, R. D., Zh. Anal. Khim., **8**, 1965, p. 831.
5. STORM, A. R. şi LANGMYHR, F. Y., Acta Chem. Scand., **15**, 1961, p. 1 765.
6. YOE, J. H., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 4 139.
7. VLĂDESCU, L. şi POP, C.D.A., Rev. Roum. Chim., **26**, 1981, p. 1 019.
8. ZIMMERMANN, M., „Photometric Metal and Water Analysis", W.V.C., M.B.H., Stuttgart, 1962, Secţiunea B-b 6/1 (61) şi 6/2 (61).
9. POPA, G. şi VLĂDESCU, L., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 725.

Intrat în redacţie: 7.IV.1988

MARIA POPESCU

Studiul extractiv-fotometric al reacţiei Hg(II) cu *p*-nitrodiazoaminobenzen şi *p,p'*-dinitrodiazoaminobenzen

C.Z.: 543.062: 66.061.3: 546.492

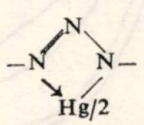
Se studiază determinarea urmelor de Hg(II) în mediu neutru cu doi reactivi triazenici, care s-au dovedit extrem de selectivi şi sensibili. Interferă $Hg_2(II)$, Ag(I). Coeficienţii molari de extincţie sînt 34 100 pentru p-*nitrodiazoaminobenzen (NDAB) extras în toluen, 40 100 pentru* p,p'-*dinitrodiazoaminobenzen (DNDAB) extras în nitrobenzen şi 90 000 pentru DNDAB în DMF:H_2O = 70:30. Complexul de Hg(II) cu DNDAB în solvenţi polari este sensibil ionizat. Complecşii ce se formează au un raport de combinare Hg/R = 1/2. Eroarea medie standard este de ± 3%.*

The determination of the Hg(II) traces in a neutral medium with two trianine reactants, which proved to be extremely sensitive and selective, was studied. $Hg_2(II)$, Ag(I) interfere. The molar extinction coefficients are 34.100 for p-nitrodiazobenzene (NDAB) extracted in toluene, 40.100 for p,p-dinitrodiazoaminobenzene (DNDAB) extracted in nitrobenzene and 90.000 for DNDAB in DMF: H_2O=70:30. The Hg(II) and DNDAB complex in polar solvents is ionized. The formed complexes have a Hg/R ratio of 1/2. The average standard error is ±3%.

Изучается определение следов Hg(II) в нейтральной среде при помощи двух триазеновых реактивов, которые оказались чр звычайно селективными и чувствительными. Определению мешают $Hg_2(II)$, Ag(I). Молярные коэффициенты экстинкции равны 34 100 для толуольной вытяжки п-нитродиазоаминобензола (NDAB), 40 100 для п,п'-динитродиазоаминобензола (DNDAB), извлеченного нитробензолом и 90 000 для DNDAB в ДМФ: H_2O=70:30. Комплекс Hg(II) с DNDAB в полярынх растворителях заметно ионизирован. Образующиеся комплексы имеют соотношение комбинирования Hg/R = 1/2. Средняя стандартная ошибка равна ± 3%.

Cele mai utilizate metode pentru determinarea urmelor de Hg (II) prezentate în literatura de specialitate sînt cele de tipul extracţiei fotometrice a complecşilor coloraţi şi a ionilor de Hg (II) cu reactivi organici, în solvenţi organici.

Compuşii diazoamino(triazenici) s-au dovedit extrem de selectivi în determinarea Hg (II) la un *p*H = 5,5—7, menţinut constant cu o soluţie-tampon de acetat de potasiu. Compuşii triazenici formează cu Hg (II) complecşi în structura cărora sînt incluse cicluri de 4 atomi [1—7] de tipul:



În literatură sînt prezentate cîteva metode spectrofotometrice de determinare a urmelor de Hg (II) utilizînd reactivi triazenici, ca: Galben de titan [8, 9], Cadion A şi Cadion 2 B [10, 1, 11], în soluţie apoasă sau prin extracţie în solvenţi organici.

În această lucrare se prezintă studiul reacţiei Hg (II) cu *p*-nitrodiazoaminobenzen (NDAB) şi *p, p'*-dinitrodiazoaminobenzen (DNDAB), în fază apoasă şi prin extracţie în solvenţi organici.

Reactivii şi complecşii de Hg (II) au fost sintetizaţi utilizînd metodele prezentate în literatură [12, 13].

Reactivii au fost utilizaţi pentru determinarea Hg (II) din minereuri şi roci ce conţin HgS [14], din aer [15], din ape reziduale ce conţin Hg (II), atît în matrice organică, cît şi anorganică [16], precum şi pentru reţinerea mercurului din ape uzate utilizînd o răşină stirendivinilbenzenică cu grupări chelatizante triazenici [17], utilizînd ^{203}Hg măsurat radiometric. Obiectul lucrării îl constituie studiul extractiv fotometric cu aceşti reactivi, studiu ce nu s-a efectuat pînă în prezent.

Dr. chim. MARIA POPESCU, Institutul de Construcţii — Bucureşti. Facultatea de Hidrotehnică, Drumuri, Căi Ferate.

Partea experimentală

Reactivii utilizaţi

Soluţii de $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ cu titrul de 100 μg Hg (II)/ml; pentru determinările radiometrice a fost folosită o soluţie de Hg (II) cu titrul de 186 μg/ml şi activitate specifică de 93,7 mCi/g.

Soluţiile de reactivi: NDAB de concentraţie 0,02% în EtOH, DNDAB de concentraţie 0,025% în EtOH şi în DMF. Determinările au fost efectuate la *p*H = 6,5 menţinut cu o soluţie tampon de acetat de potasiu 2 M şi tărie ionică 0,2.

Soluţie de tartrat de sodiu şi potasiu 20% pentru complexarea unor ioni uşor hidrolizabili la *p*H-ul de lucru.

Modul de lucru

În pîlnii de separare sau în cilindri gradaţi cu dop se pipetează cantităţi variabile de soluţie de $HgCl_2$ sau $Hg(NO_3)_2$ cu titrul cunoscut.

Se adaugă apă pînă la un volum aproximativ de 5 ml, 2 ml soluţie de acetat de potasiu 2 M şi 1 ml soluţie reactiv, apoi se adaugă 5 ml solvent organic. După agitare şi separarea completă a fazelor, se spectrofotometrează faţă de o probă-martor ce nu conţine Hg (II). Măsurătorile radiometrice au demonstrat că o singură extracţie este suficientă pentru trecerea complexului în fază organică. Eroarea medie-standard este ±3%.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbţie ale unei soluţii de $4{,}125 \cdot 10^{-5}$ M de reactiv NDAB în toluen (curba *1*) şi a unor soluţii ce conţin aceeaşi cantitate de reactiv şi cantităţi crescătoare de Hg (II). Curba *12* este obţinută la exces de Hg (II) sub formă de $HgCl_2$, reprezentînd spectrul de absorbţie al complexului. Reactivul are maximul de absorbţie la $\bar{\nu} = 26{,}25 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 380{,}9$ nm), iar complexul cu Hg (II) la $24{,}32 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 411{,}2$ nm). Măsurătorile de absorbţie optică s-au făcut la $23 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 434{,}7$ nm), cu excepţia cazurilor cînd se menţionează, frecvenţă la care absorbţia reactivului este mică. Din spectre se

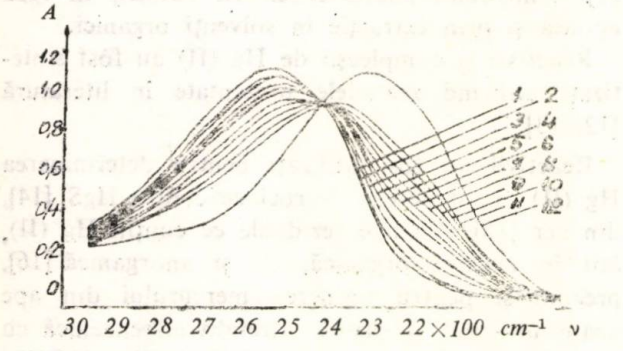


Fig. 1. Spectrele de absorbţie pentru $4{,}125 \cdot 10^{-5}$M de soluţie de *p*-nitrodiazoaminobenzen extras în toluen, conţinînd Hg(II) în următoarele concentraţii:
1–0; *2*–1,245 10^{-6}M; *3*–2,49 10^{-6}M; *4*–3,735 10^{-6}M; *5*–4,98 10^{-6}M; *6*–6,225 10^{-6}M; *7*–7,47 10^{-6}M; *8*–8,715 10^{-6}M; *9*–9,96 10^{-6}M; *10*–1,12 10^{-5}M; *11*–1,245 10^{-5}M; *12*–exces de Hg (II).

constată formarea unui singur punct izosbestic între reactiv şi complex la $25{,}25 \cdot 10^3$ cm^{-1} ceea ce indică existenţa în principal a unui singur complex.

Din spectrele electronice ale chelaţilor de mercur ai NDAB în toluen se observă o deplasare batocromă a benzilor de absorbţie şi creşterea intensităţii lor, ceea ce demonstrează o interacţiune covalentă între mercur şi atomii care formează grupul chelatic.

În figurile 2 şi 3 sînt prezentate spectrele de absorbţie ale reactivului DNDAB şi complexul lui cu Hg (II) extras în nitrobenzen (fig. 2) şi DMF:H_2O = 70:30 (fig. 3).

Din figura 4 reiese că raportul DMF:H_2O cel mai indicat este 70:30. Maximele reactivului sînt la $24{,}4 \cdot 10^3$ ($\lambda = 409{,}8$ nm) şi $18{,}4 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 534{,}3$ nm) şi al complexului la $22 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 454{,}5$ nm).

Prin extracţie în nitrobenzen reactivul are maximul de absorbţie la $23{,}32 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 428{,}8$ nm), iar complexul la $22{,}86 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 437{,}4$ nm). Spectrele au fost trasate cu viteză mică de mărire a lungimii de undă. Diferenţa maximă dintre absorbţiile complexului şi reactivului este la $21 \cdot 10^3$ cm^{-1} ($\lambda = 476{,}2$ nm).

În nitrobenzen se constată că reactivul şi complexul au maximele de absorbţie foarte apropiate; pe măsură ce creşte concentraţia de complex spectrul de absorbţie este acelaşi cu al reactivului, deosebirea constînd doar în creşterea intensităţii absorbţiei.

După părerea unor autori [6, 18], sub influenţa unor solvenţi polari ca nitrobenzen şi DMF are

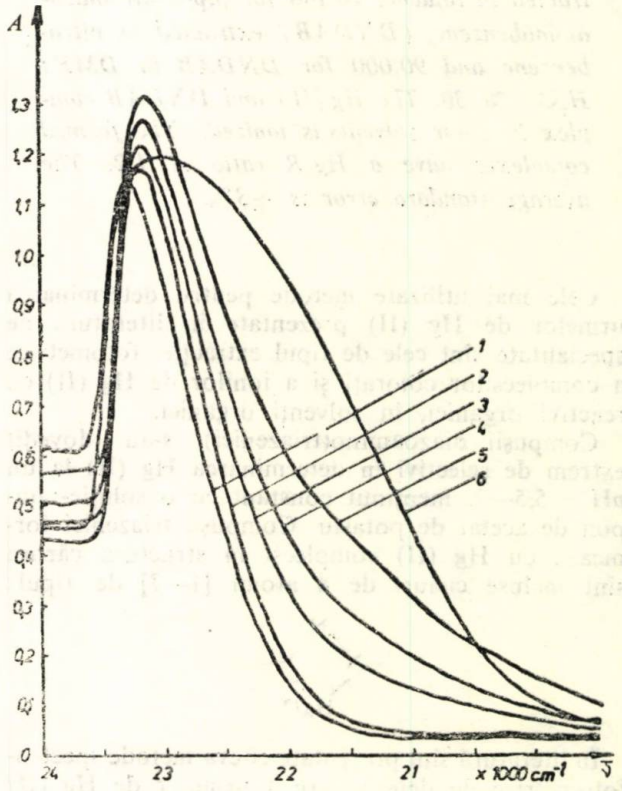


Fig. 2. Spectrele de absorbţie pentru $5{,}80 \cdot 10^{-5}$M de *p*, *p*'-dinitrodiazoaminobenzen extras în nitrobenzen, conţinînd Hg(II) în următoarele concentraţii:
1–0; *2*–1,66 10^{-6}M; *3*–3,31 10^{-6}M; *4*–4,98 10^{-6}M; *5*–6,64 10^{-6}M; *6*–4,98 10^{-5}M.

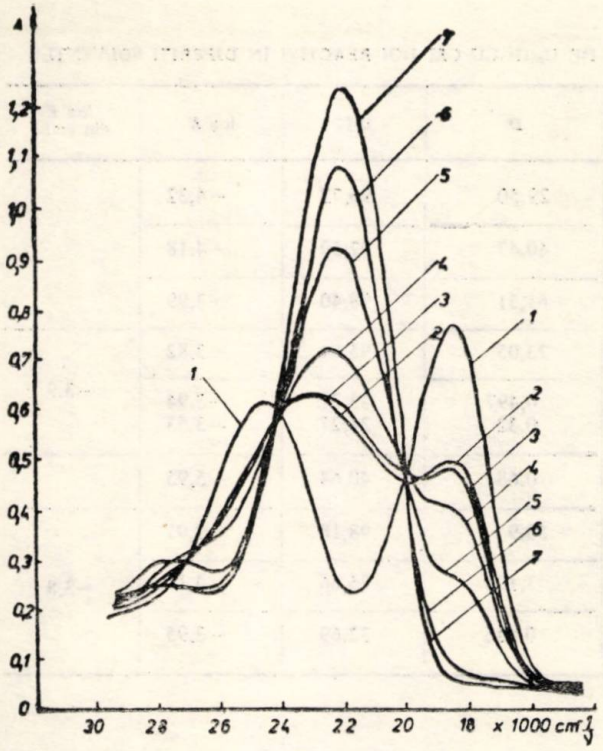


Fig. 3. Spectrele de absorbţie pentru $2{,}17.10^{-5}$M de *p, p'*-dinitrodiazoaminobenzen în mediu de DMF:H_2O = 70:30, conţinînd Hg(II) în următoarele concentraţii:
1–0; *2*–4,5 10^{-6}M; *3*–9 10^{-6}M; *4*–1,35 10^{-5}M; *5*–1,80 10^{-5}M; *6*–2,25 10^{-5}M; *7*–4,5 10^{-5}M.

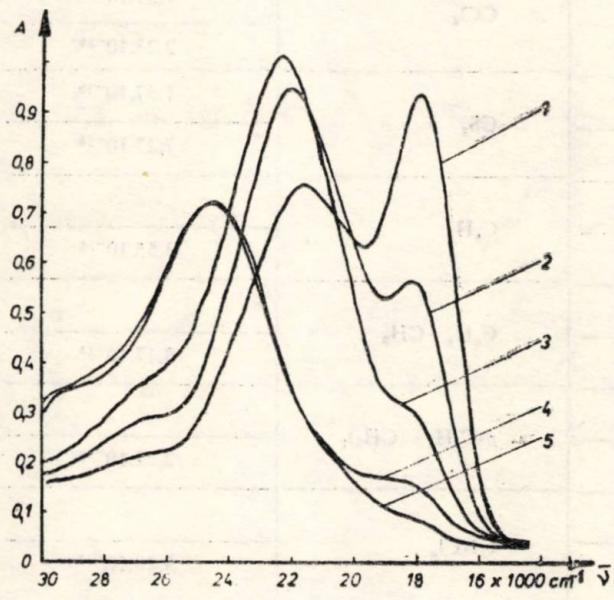


Fig. 4. Influenţa raportului DMF:H_2O asupra formării complexului Hg:DNDAB:

DMF:H_2O	90:10	(*1*)	60:40	(*4*)
	80:20	(*2*)	50:50	(*5*)
	70:30	(*3*)		

loc o redistribuţie însemnată a densităţii electronice pe legătura Hg—N, apropiind-o de legătura ionică.

Deci, pe baza spectrelor electronice se poate trage concluzia că NDAB formează cu Hg (II) complecşi chelaţi propriu-zişi, iar DNDAB în solvenţi polari formează complecşi sensibil ionizaţi

Figura 5 scoate în evidenţă o valoare maximă a absorbţiei optice la *p*H de 6,5, pentru ca spre *p*H-uri bazice să se constate o uşoară scădere pentru NDAB şi mai accentuată pentru DNDAB, probabil, datorită trecerii în forme „aci" a reactivilor. Formele „aci" ale reactivilor diazoamino nu reacţionează cantitativ cu Hg (II), invers decît în cazul Cd (II), ceea ce poate explica lipsa de interferenţă a Cd (II) în determinarea Hg (II) din mediu neutru.

Din spectrele de absorbţie ale reactivului DNDAB în funcţie de *p*H (fig. 6), se constată că la *p*H=11 există probabil în echilibru cele două „aci" forme ale reactivului.

Raportul de distribuţie între faza apoasă şi organică s-a determinat folosind acetat de ^{203}Hg, iar cu ajutorul lui au putut fi calculate constantele de extracţie [19] (tabelul 1).

Pentru determinarea produselor de solubilitate ale complecşilor de Hg (II) cu cei doi reactivi s-au obţinut cei doi complecşi lucrîndu-se în exces de acetat de ^{203}Hg (II) [13] apoi excesul a fost îndepărtat cantitativ prin spălare cu verificare radiometrică (tabelul 2).

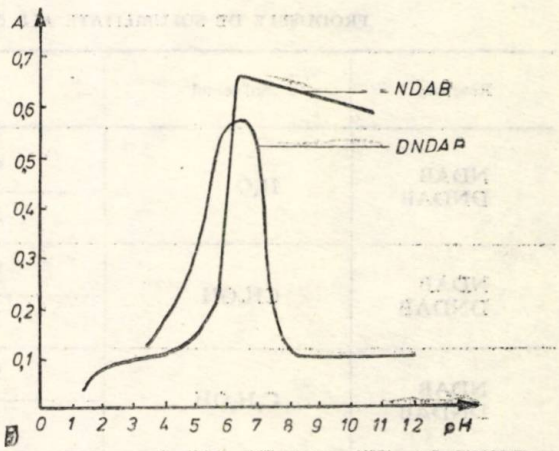


Fig. 5. Dependenţa absorbţiei optice de *p*H.

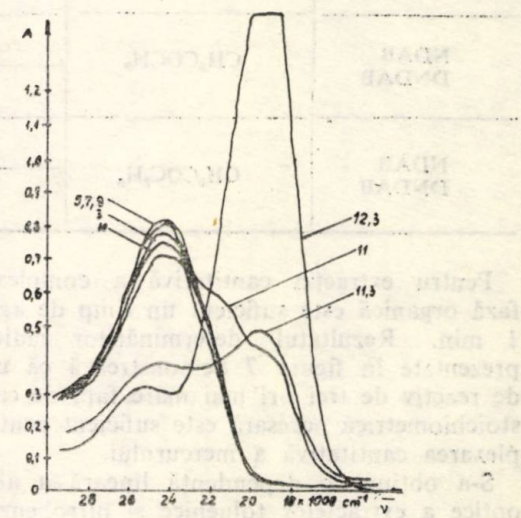


Fig. 6. Spectrele de absorbţie pentru $3{,}35.10^{-5}$M de DNDAB în funcţie de *p*H.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE EXTRACȚIE ALE COMPLECȘILOR DE Hg(II) CU CEI DOI REACTIVI ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

Nr. crt.	Reactivul	Solventul	HA·10⁻⁴	D	E,%	log K	log K din grafic
1	NDAB	C_6H_6	2,48	29,50	96,72	−4,32	
		$C_6H_5-CH_3$	2,48	40,47	97,59	−4,18	
		p-$C_6H_4-(CH_3)_2$	2,48	61,51	98,40	−3,99	
		$C_6H_5-NO_2$	1,24	23,05	95,84	−3,82	−3,9
			0,209 0,1045	0,497 0,32	33,21 24,27	−3,94 −3,53	
		$CHCl_3$	2,48	0,68	40,64	−5,95	
2	DNDAB	$C_6H_5-NO_2$	2,09	53,9	98,18	−3,91	−3,8
			0,627	3,108	75,66	−4,10	
			0,209	0,486	32,69	−3,95	

Tabelul 2

PRODUSELE DE SOLUBILITATE ALE COMPLECȘILOR DE Hg(II) CU REACTIVII NDAB ȘI DNDAB

Reactivul	Solventul	Ps	Solventul	Ps
NDAB	H_2O	$4{,}46.10^{-17}$	CCl_4	$1.31.10^{-14}$
DNDAB		$5{,}56.10^{-17}$		$2{,}23.10^{-19}$
NDAB	CH_3OH	$9{,}79.10^{-12}$	CS_2	$1.57.10^{-13}$
DNDAB		$3{,}34.10^{-14}$		$7{,}27.10^{-16}$
NDAB	C_2H_5OH	$9.39.10^{-14}$	C_6H_6	
DNDAB		$1{,}36.10^{-16}$		$3{,}55.10^{-18}$
NDAB	C_3H_7OH	$2{,}33.10^{-13}$	$C_6H_5-CH_3$	
DNDAB		$1{,}42.10^{-15}$		$8{,}17.10^{-15}$
NDAB	CH_3COCH_3	$1{,}45.10^{-10}$	p-$C_6H_4-(CH_3)_2$	
DNDAB		$8{,}46.10^{-12}$		$2{,}22.10^{-14}$
NDAB	$CH_3COC_2H_5$	$2{,}93.10^{-10}$	$CHCl_3$	
DNDAB		$1{,}19.10^{-11}$		$9{,}28.10^{-17}$

Pentru extracția cantitativă a complexului în fază organică este suficient un timp de agitare de 1 min. Rezultatul determinărilor radiometrice prezentate în figura 7 demonstrează că un exces de reactiv de trei ori mai mare față de cantitatea stoichiometrică necesară este suficient pentru complexarea cantitativă a mercurului.

S-a obținut o dependență lineară a absorbției optice a extractelor toluenice și nitrobenzenice în funcție de concentrația de Hg (II) în domeniu 0,1—4 μg Hg (II) / ml.

Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea de $\varepsilon = 3{,}41 \cdot 10^4$ l·mol^{-1} cm^{-1} pentru NDAB-Hg extras în toluen, $4{,}01 \cdot 10^4$ l·mol^{-1} cm^{-1} pentru DNDAB-Hg extras în nitrobenzen și $9{,}0 \cdot 10^4$ l·mol^{-1} cm^{-1} pentru DNDAB-Hg în mediu de DMF:H_2O = 70:30.

A fost studiată influența diferiților ioni asupra determinării Hg (II) cu NDAB și DNDAB, prin extracție în toluen, respectiv nitrobenzen.

În toate determinările, înainte de a se adăuga ionul de studiat se introduce 1 ml soluție de tartrat

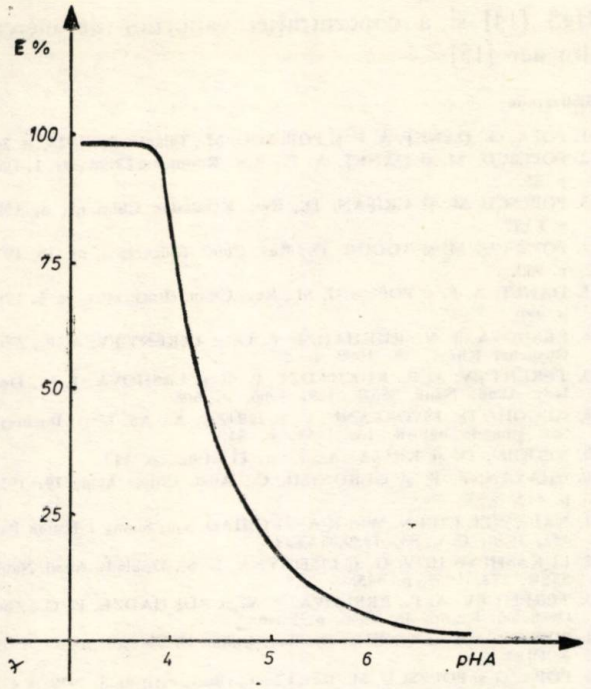


Fig. 7. Influenţa excesului de reactiv DNDAB.

de sodiu şi potasiu 20%, atît pentru a se masca unii ioni interferenţi, cît şi pentru a se evita formarea unor precipitate care pot absorbi reactivul şi complexul de Hg (II) pe suprafaţa lor.

Cationii au fost folosiţi sub formă de azotaţi sau sulfaţi, iar anionii, ca săruri ale metalelor alcaline.

S-a considerat că un ion nu interferă atunci cînd la raportul ion/Hg (II) maxim admis rezultă o eroare în determinarea concentraţiei în mercur (II) mai mică de 2%. Nu au fost studiate rapoarte ion/Hg (II) mai mari de 1000.

Din studiul interferenţelor s-au constatat următoarele: cationii metalelor alcalino-pămîntoase, Zn(II), Cd(II), Tl(I, III), UO_2(II), Pb(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) şi anionii MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}, citrat, ClO_4^{-2}, tartrat nu interferă pînă la rapoarte ion/Hg (II) de 1000.

Ionii Cu(II), Bi(III), Cr(III), Mn(II), AsO_4^{-3}, SbO_4^{-3}, CrO_4^{-2} nu interferă pînă la raportul de 500.

Ionii Au(III), Rh(III), Pd(II), Ir(IV), Pt(IV) nu, interferă pînă la rapoarte de 100.

Ionul Ag (I) interferă prin formarea unui complex parţial extractibil, interferenţa lui putînd fi îndepărtată, dacă este precipitat sub formă de AgCl, pînă la un raport Ag(I) / Hg(II) de 500.

Interferenţa Fe (II) la un raport mai mare de 200 ar putea fi explicată prin reducerea unei părţi din mercur (II), reducere ce apare mai evidentă la ionii de Sn (II) care interferă la orice raport.

MnO_4^- interferă prin distrugerea reactivului, ionii de S^{-2} interferă datorită precipitării mercurului (II) sub formă de HgS, iar EDTA, SCN^-, CN^- şi I^- interferă datorită complexării Hg (II).

Ionii de Cl^- şi Br^- nu interferă în cantităţi de 50 de ori, respectiv de 5 ori mai mari faţă de Hg (II).

Deci, singurii cationi dintre cei studiaţi Hg_2 (II) şi Ag (I) sînt cei care interferă prin formarea unui complex cu reactivii.

Ionii S^{-2}, CN^-, SCN^-, I^-, Br^-, EDTA, MnO_4^-, Sn (II) interferă practic în toate metodele spectrofotometrice de determinare a Hg (II), datorită constantelor mari de stabilitate ale combinaţiilor complexe sau produsului mic de solubilitate a precipitatelor pe care le formează ionii de mercur (II).

Interferenţele ce apar în determinările spectrofotometrice ale Hg (II) cu reactivi triazenici în mediu neutru sînt extrem de reduse faţă de interferenţele din determinările cu alţi reactivi [20] sau cu reactivii triazenici în mediu bazic [10, 21].

În această lucrare a fost determinat, raportul de combinare dintre Hg (II) şi cei doi reactivi triazenici prin metoda titrării spectrofotometrice [22], metoda variaţiilor continue Job pentru soluţii izomolare [23] şi din variaţia raportului de distribuţie în funcţie de concentraţia reactivului, în fază apoasă şi organică.

În figura 8 este dată variaţia raportului de distribuţie determinat radiometric în funcţie de concentraţia de reactiv. Din panta porţiunii lineare a fost calculat raportul de combinare Hg:reactiv de 1:2, iar din intersecţia dreptei cu ordonata s-au citit valorile constantelor de extracţie trecute în tabelul 1.

Au fost determinate constantele de stabilitate ale celor doi complecşi, utilizînd metoda variaţiilor continue pentru soluţii neizomolare, ele fiind de ordinul 10^{10}.

Spectrele în IR ale complecşilor de Hg (II) cu reactivii NDAB şi DNDAB demonstrează formarea unor complecşi cu formularea dată la începutul lucrării, avînd la bază următoarele consideraţii: dispar benzile de la 1 520 şi 3 275 cm^{-1}, respectiv 1 520 şi 3 280 cm^{-1} caracteristice legăturii N—H din reactivii NDAB şi DNDAB, apar vibraţiile caracteristice legăturii N—Hg la 470 cm^{-1}, respectiv 490 cm^{-1} [24—26] şi o lăţire puternică a benzii cuprinse între 1 295 şi 1 345 cm^{-1} [6].

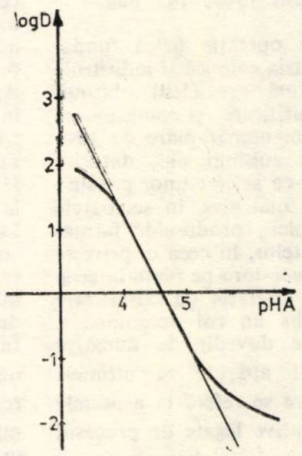


Fig. 8. Variaţia raportului de distribuţie în funcţie de concentraţia de reactiv.

Analiza elementară a complecşilor de Hg a condus la formularea C_{24} H_{18} N_8 O_4 Hg, respectiv $C_{24}H_{16}N_{10}O_8Hg$.

Studiul termoanalitic [4] efectuat în atmosferă statică de aer şi în atmosferă de azot demonstrează o stabilitate termică ridicată a complecşilor de Hg (II) cu NDAB şi DNDAB pînă la 200°C, respectiv 240°C, ceea ce permite utilizarea lor şi în determinări gravimetrice.

Concluzii

1. Determinările prezentate în lucrare demonstrează că Hg (II) formează combinaţii complexe stabile cu NDAB şi DNDAB atît în fază apoasă, cît şi în fază organică. Se preferă determinarea în fază organică pentru mărirea selectivităţii metodei.

2. Raportul de combinare Hg:R este de 1:2.

3. Dispariţia în spectrul în IR a vibraţiilor legăturii N—H şi apariţia vibraţiei caracteristice legăturii N—Hg demonstrează înlocuirea H cu Hg şi încadrarea Hg într-un ciclu de 4 atomi.

4. În solvenţi polari, ca DMF şi nitrobenzen, legătura N—Hg din complexul de Hg (II) al reactivului DNDAB este puternic polarizată, apropiată de legătura ionică.

Aplicaţii

Reactivul DNDAB a fost utilizat la determinarea Hg (II) din apele reziduale de la obţinerea industrială a acetaldehidei prin extracţie în nitrobenzen [16].

Reactivul NDAB a fost utilizat în determinarea Hg (II) din două eşantioane de concentrate în HgS [14] şi a concentraţiei vaporilor de mercur din aer [15].

Bibliografie

1. POPA, G., DĂNEŢ, A. F. şi POPESCU, M., Talanta, **25**, 1978, p. 546.
2. POPESCU, M. şi DĂNEŢ, A. F., Rev. Roumaine Chim., nr. 1, 1983, p. 65.
3. POPESCU, M. şi CRIŞAN, D., Rev. Roumaine Chim. nr. 8, 1980, p. 1 187.
4. POPSECU, M. şi TODOR, D., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 10, 1978, p. 987.
5. DĂNEŢ, A. F. şi POPESCU, M., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 5, 1980, p. 480.
6. ERSHOVA, T. V., RUKHADZE, E. G. şi TERENT'EV, A. P., Zhur. Obshchei Khim., **39**, 1969, p. 59.
7. TERENT'EV, A. P., RUKHADZE, E. G. şi ERSHOVA, T. V., Doklady Akad. Nauk SSSR, **169**, 1966, p. 606.
8. NEGOIU, D., ISVOREANU, C. şi KRIZA, A., An. Univ. Bucureşti, Ser. ştiinţele naturii, **13**, 1964, p. 81.
9. NEGOIU, D. şi KRIZA, A., idem, **11**, 1962, p. 117.
10. CHAVANNE, P. şi GERONIMI, C., Anal. Chim. Acta, **19**, 1958, p. 442.
11. NAI-K'NEI, CH'EN, WEI-K'ANG CHIAO, ş.a., Shang I Hsüeh Pao, 155, 1958; C.A. 53, 1959, 14.834.
12. LUKASHEVICH, V. O. şi LISITSYNA, E. S., Doklady Akad. Nauk. SSSR, **172**, 1967, p. 345.
13. TERENT'EV, A. P., ERSHOVA, T. V. şi RUKHADZE, E. G., Zhur Obshchei. Khim., **36**, 1966, p. 1 046.
14. POPESCU, M. şi TODOR, D., Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 12, 1978, p. 1 182.
15. POPA, G. şi POPESCU, M., Rev. Chim., (Bucureşti) nr. 5, 1979, p. 477.
16. POPA, G., POPESCU, M. şi DĂNEŢ, F. A., Rev. Roumaine Chim. nr. 9—10, 1980, p. 1 427.
17. DĂNEŢ, A. F., POPESCU, M. şi MAIOR, O., Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 6, 1979, p. 583.
18. BABKO, A. K., „Analiza fizico-chimică a combinaţiilor complexe în soluţie", Uzg. AH Y CCCP, Kiev, 1965.
19. STARY, J. şi KRATZEV, K., Anal. Chim. Acta, **40**, 1968, p. 93
20. CHILOV, S., Talanta, **22**, 1975 p. 205.
21. TS'AO, S. T. şi MA'C, JEN, H. C., Acta Chim. Sinica, **32**, 1966; C.A. 65, 1966, 11.337.
22. HARVEY, A. E. şi MANNING, D. L., J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, p. 4488.
23. JOB, P., Ann Chim. (Paris), 9, 1928, p. 113.
24. NAKAMOTO, K., „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 1963.
25. BRODERSEN, K., şi BECHER, H. J., Chem. Berichte, 89, 1956, p. 1 487.
26. HADZI, D. şi JAN, J., Spectrosc. Lett, **1**, 1968, p. 139.

Intrat în redacţie: 10.VI.1988

recenzii

L. FILIPESCU: Sisteme industriale de cristalizare. Seria „Tehnica la zi", Ed. Tehnică, Bucureşti 1988, 165 pag.

Cristalizarea, ca operaţie fizică fundamentală în industria chimică şi industriile înrudite, reprezintă procedeul obişnuit de separare, purificare şi condiţionare din soluţii a unui număr mare de produse solide. În aultimii ani, datorită calităţii exigente ce se cere unor produse chimice folosite, mai ales, în sectoarele de vîrf ale tehnicii, produselor farmaceutice şi alimentelor, în ceea ce priveşte competitivitatea acestora pe piaţa internă cît şi la export, operaţia de cristalizare a început să aibă un rol determinant. Acest lucru este dovedit de numărul mare de lucrări apărute în ultimele două decenii, care se referă la aspectele teoretice şi aplicative legate de procesul de cristalizare şi de elaborare a noi tipuri de cristalizoare, mai ales continue, care să lucreze în condiţii avantajoase economic, în ceea ce priveşte scurtarea ciclului de cristalizare, reducerea consumurilor de materii prime, materiale şi energie, protecţia mediului ambiant şi posibilitatea integrării cu procesele de fabricaţie.

Aplicarea datelor cinetice fundamentale în modelarea cristalizatoarelor industriale şi perfecţionarea continuă a tehnicilor experimentale la scara pilot a făcut posibil saltul calitativ, care a dus la investigarea proceselor de cristalizare.

Lucrarea, concepută ca o monografie cu privire la sistemele industriale de cristalizare, bazată pe un amplu material bibliografic, cuprinde în două părţi distincte, împărţite în nouă capitole.

În prima parte a lucrării, sînt prezentate unele date referitoare la cercetările teoretice şi aplicative ale proceselor de nucleaţie şi creştere a cristalelor.

Sînt discutate mecanismele proceselor de cristalizare, proprietăţile soluţiilor saturate şi suprasaturate, forţa motrice fundamentală a procesului de cristalizare şi procedeele cunoscute de cristalizare (izohidrică, izotermică, adiabatică, prin salifiere, în urma reacţiilor chimice, prin atomizare şi perlare).

În partea a doua a lucrării, mai amplă, sînt descrise tehnologiile de cristalizare industrială şi se tratează principiile modelării distribuţiei dimensiunilor cristalelor şi analiza funcţionării cristalizoarelor experimentale. Sînt descrise tipurile de cristalizoare continue, cu agitare perfectă, sistemele de cristalizare cu circulaţia multiplă a fluidelor, iar, în continuarea cristalizoarelor experimentale şi interpretarea datelor cinetice, instalaţiile industriale de cristalizare şi date legate de dimensionarea instalaţiilor de cristalizare.

Lucrarea, prin conţinutul său, se adresează deopotrivă cercetătorilor, proiectanţilor, tehnologilor din industria chimică şi ramurile înrudite şi studenţilor de la facultăţile de specialitate.

C.-A. COCIAŞU

LAURA DAMIAN
ILEANA CHIRTOC

Identificarea unor acizi carboxilici în lignitul de Rovinari

C Z.:662.642

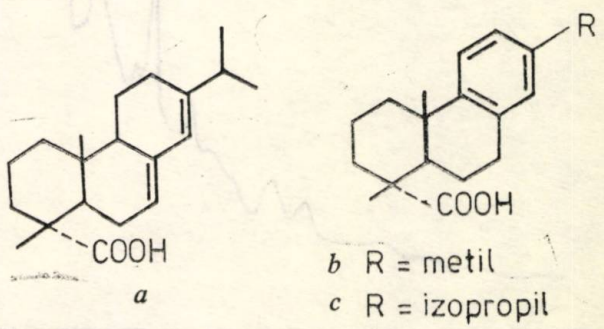
Lignitul de Rovinari a fost analizat în scopul identificării acizilor carboxilici prezenţi în compoziţia lui. După mai multe etape de prelucrare (tratare cu acid clorhidric, extracţie în hidroxid, în amestec de solvenţi, a părţii solubile în hidroxid, esterificarea amestecului de acizi rezultat) amestecul de esteri s-a analizat prin spectrometria de masă cuplată cu cromatograful de gaze. S-au identificat esterii metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici din seria C_{12}—C_{17}, cu catena liniară sau ramificată şi un acid alifatic dicarboxilic (acidul pentadecandicarboxilic).

The Rovinari lignite was analysed for the identification of the carboxylic acid in its composition. After several processing stages (hydrochloric acid treatment, extraction in a solvent mixture of the part soluble in hydroxide, esterification of the acid mixture) the ester mixture was analysed by mass spectrometry coupled to the gas chromatographer. Methyl-esters of the C_{12}—C_{17} monocarboxylic aliphatic esters, with linear or branched chain and a dicarboxylic aliphatic acid (the pentadecadicarboxylic acid) have been identified.

Проведён анализ лигнита Ровинарского месторождения с целью идентификации входящих в его состав карбоновых кислот. После нескольких этапов обработки (воздействие соляной кислоты, извлечение гидроксидом, в смеси растворителей, части растворимой в гидроксиде, этерификация образующейся смеси кислот) смесь сложных эфиров подвергалась анализу методом масс-спектрометрии в сочетании с газ-хроматографией. Были идентифицированы метиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот ряда C_{12}—C_{17} с прямой или разветвлённой цепью и одна дикарбоновая алифатическая кислота (пентадекандикарбоновая кислота).

Analiza acizilor carboxilici proveniţi prin extracţia cărbunelui indică atît prezenţa acizilor alifatici [1—3], cît şi a acizilor aromatici sau terpenici, monosau policarboxilici [4]. Astfel, s-a identificat seria C_8—C_{28} de acizi monocarboxilici alifatici cu catenă liniară sau ramificată, alături de acizi dicarboxilici C_8—C_{20} în unele huile (Groenlanda) [1] şi în unii cărbuni bruni (S.U.A.) [3]. În cărbunii bruni din U.R.S.S. s-a separat şi s-a identificat o serie omoloagă de acizi carboxilici cu catena mai lungă (acizi graşi): C_{14}—C_{36}—cărbuni din Ucraina, respectiv C_{16}—C_{36}—cărbuni din Urali [2]. La analiza unui lignit (S.U.A.) s-a constatat prezenţa unui mare număr de acizi aromatici mono-, di- şi tricarboxilici, alături de doi acizi diterpenici: acidul dehidroabietic (schema *1 c*) şi omologul metilic al său (*b*), care provin din acidul abietic (*a*), component al răşinilor de conifere [4].

În scopul analizei acizilor carboxilici, în unele cazuri, cărbunele a fost supus unor extracţii Soxhlet repetate, cu un amestec de solvenţi, iar extractul s-a fracţionat pe coloană. Fracţiunea cea mai polară



a

b R = metil

c R = izopropil

Schema 1.

Chim. LAURA DAMIAN, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Fiz. ILEANA CHIRTOC, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară — Cluj-Napoca.

s-a analizat fie prin cromatografie de gaze [2, 3], fie prin spectrometrie de masă cuplată cu cromatografia de gaze, după esterificarea prealabilă a acizilor din probă [1]. În alte cazuri, cărbunele s-a tratat mai întîi cu un acid pentru eliberarea funcţiunii carboxil, apoi s-a extras cu hidroxid. Partea solubilă în hidroxid, după acidulare, s-a supus extracţiei cu un amestec de solvenţi, la temperatura camerei. Extractul obţinut s-a esterificat cu diazometan şi s-a analizat prin spectrometrie de masă în cuplaj cu cromatografia de gaze [4].

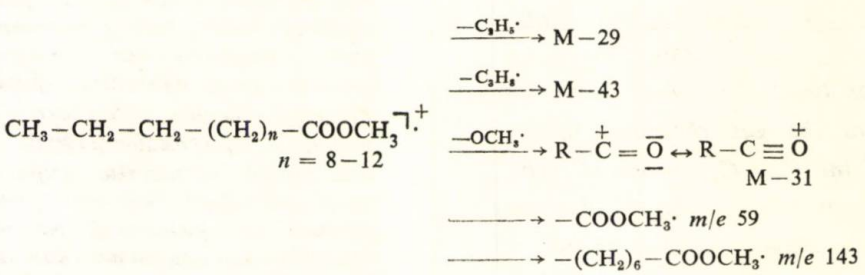
În această lucrare s-a urmărit analiza acizilor carboxilici din lignitul de Rovinari, după metoda lui H a y a t s u şi colaboratorii [4].

Partea experimentală

100 g lignit (C:46,9%, H:4,1%, N:1,0%, S:2,0%, O:19,6% — prin diferenţă — cenuşa A^{anh}: 26,5%, procente raportate la masa anhidră), măcinat şi sitat ($\varnothing < 200\,\mu m$), s-a tratat cu HCl 5% 24 h, la temperatura camerei. După filtrare, s-a tratat cu NaOH 2,5%, timp de 16 h, în aceleaşi condiţii, iar partea solubilă în hidroxid s-a precipitat cu HCl. Reziduul s-a extras cu amestec de benzen şi metanol (3:1 vol/vol.), la temperatura camerei, pînă la extract incolor şi, respectiv, cu amestec de eter şi metanol (3:1 vol/vol), în aceleaşi condiţii. Extractele s-au reunit, s-au evaporat la sec la presiune redusă, rezultînd 10,5 g amestec de acizi, şi s-a esterificat cu amestec de BF_3 în metanol, după metoda lui M e t c a l f e şi S c h m i t z [5]. Esterificarea completă a amestecului de acizi s-a controlat prin cromatografie pe strat subţire (silicagel), utilizînd ca eluent eter etilic şi benzen (1:2 vol/vol). Vizualizarea spoturilor s-a efectuat cu acid fosfomolibdenic, soluţie etanolică 10%, în amestec cu H_2SO_4 (d=1,28), 1:2 vol/vol. Analizele s-au efectuat pe un spectrometru de masă VARIAN MAT 311, cuplat cu un cromatograf de gaze M—9. Separarea s-a efectuat pe o coloană din oţel inoxidabil de 2m, cu $\varnothing_{int} = 2{,}2$ mm, umplută cu 5% OV-17 depus pe Chromosorb GHP 0,125—0,149 mm, eluent: N_2, 15 ml/min. Programul de temperatură a incintei: 60°C timp de 10 min, apoi a crescut cu 5°C/min. Temperatura evaporatorului a fost egală cu a detectorului = 250°C.

Rezultate şi discuţii

Cromatograma de gaze a amestecului de ester este redată în figura 1. Numerotarea picurilor corespunde cu a esterilor acizilor carboxilici identificaţi şi prezentaţi în tabelul 1. Identificarea esterilor s-a efectuat după picul molecular şi a picurilor de fragmentare caracteristice esterilor metilici ai acizilor alifatici saturaţi monocarboxilici. În schemele 2 şi 3 se indică un model de fragmentare a acestor substanţe [6, 7]:



Schema 2.

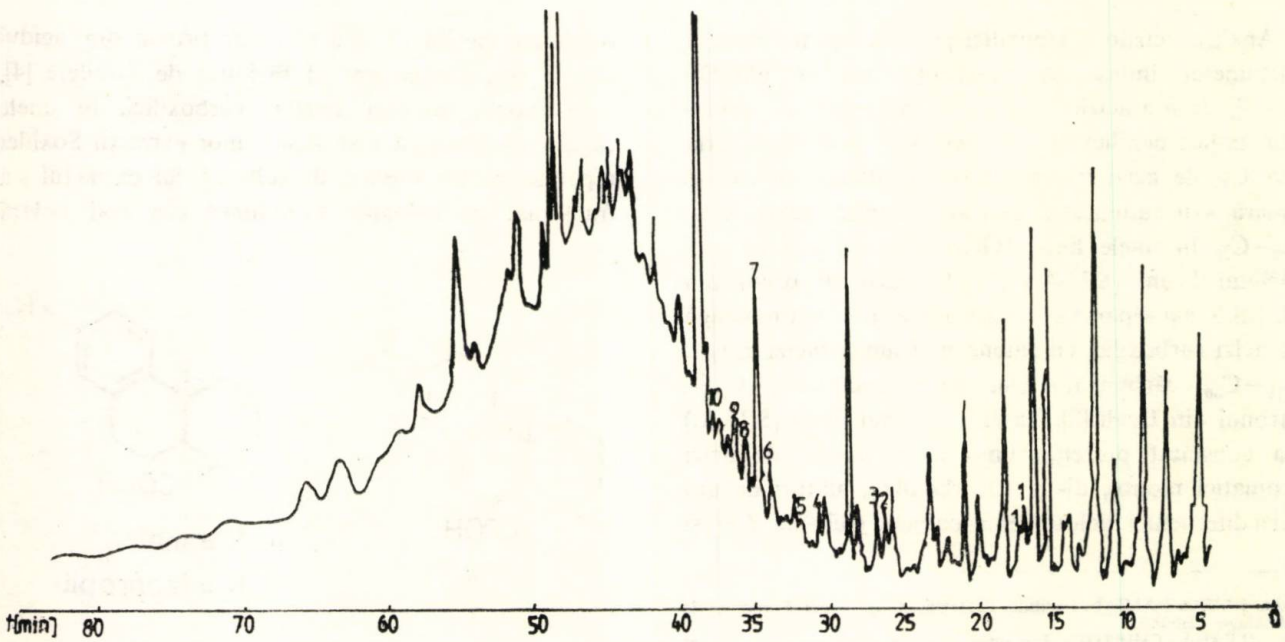
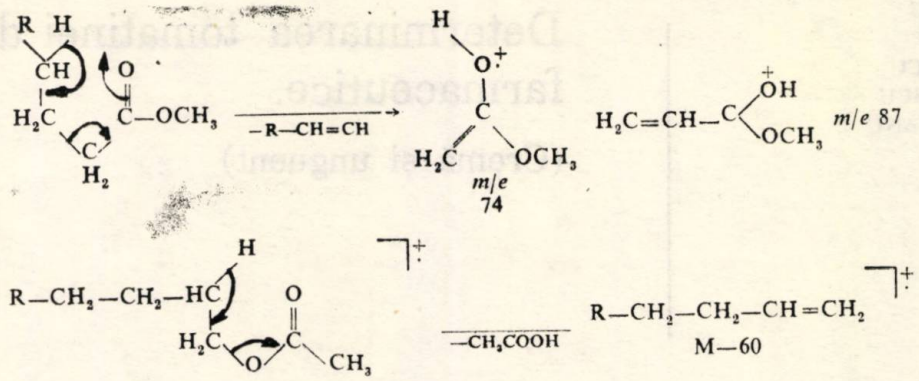


Fig. 1. Cromatograma de gaze a amestecului de esteri metilici ai acizilor carboxilici proveniţi din lignitul de Rovinari.



Schema 3.

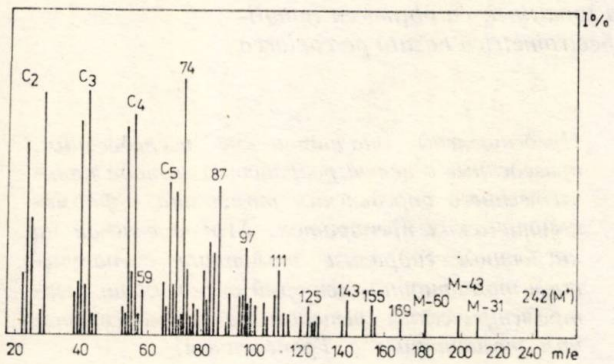


Fig. 2. Spectrul de masă al picului nr. 4 din cromatograma de gaze (esterul metilic al acidului tetradecanoic).

În figura 2 se redă spectrul, de masă al *n*-tetradecanoatului de metil, celelalte spectre fiind asemănătoare acestuia.

Tabelul 1 cuprinde seria de acizi alifatici monocarboxilici identificaţi ca esteri metilici în lignitul de Rovinari. S-au identificat astfel nouă acizi alifatici,

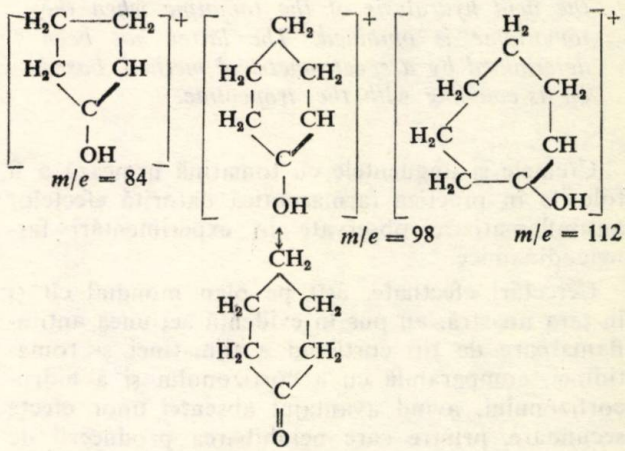
Tabelul 1

ESTERII METILICI AI ACIZILOR ALIFATICI MONOCARBOXILICI IDENTIFICAŢI ÎN LIGNITUL DE ROVINARI

Nr. picului din cromatograma de gaze	M	Formula moleculară
1	214	$nC_{11}H_{23}COOCH_3$
2	214	$iC_{11}H_{23}COOCH_3$
3	228	$nC_{12}H_{25}COOCH_3$
4	242	$nC_{13}H_{27}COOCH_3$
5	256	$nC_{14}H_{29}COOCH_3$
6	270	$nC_{15}H_{31}COOCH_3$
7	270	$iC_{15}H_{31}COOCH_3$
8	284	$nC_{16}H_{33}COOCH_3$
9	284	$iC_{16}H_{33}COOCH_3$

de la C_{12} la C_{17}, cu catenă liniară sau ramificată. În afara picurilor caracteristice esterilor metilici ai acestor acizi carboxilici, în spectrele de masă se remarcă prezenţa picurilor corespunzătoare fragmentării catenelor alifatice $C_nH_{2n+1}^+$ (29, 43, 57, 71, 85,...) şi $C_nH_{2n-1}^+$ (41, 55, 69, 83,...).

În proba analizată se identifică şi un acid dicarboxilic, cu catena saturată, de 15 atomi de carbon (acidul pentadecandicarboxilic), cu M=300, picul nr. 10 din cromatograma de gaze. În spectrul de masă al acestui compus se evidenţiază picurile caracteristice esterilor metilici ai acizilor dicarboxilici: $m/e = 84 + n \cdot 14$, M−31 (−OCH_3), M−64/$(OCH_3)_2$ + + 2H/, M−73 (M−CH_2−$COOCH_3$), M−92 ($COOCH_3$ + OCH_3 + 2H), M−105(CH_2−C− −$COOCH_3$ + OCH_3 + H) [8]. În schema 4 se prezintă ionii $m/e = 84 + n \cdot 14$[8]:



Schema 4.

Concluzii

Amestecul de acizi carboxilici proveniţi prin extracţia nedestructivă a lignitului de Rovinari s-a analizat după esterificare, prin spectrometria de masă cuplată cu cromatografia de gaze. S-au identificat astfel nouă acizi alifatici monocarboxilici cu catena liniară sau ramificată, din seria C_{12}—C_{17}, precum şi acidul pentadecandicarboxilic.

Bibliografie

1. LAM, I. şi PEDERSEN, R. K., Grønlands Geologiske Undersøgelse Bull. 130, 1978, p. 12.
2. BATUKOVA, G. I. şi DAVÎDOV, V. D. ş.a., Khim. Tverd. Topl., nr. 5, 1980, p. 92.
3. CHAFFEE, A. L. şi PERRY, G. J., ş.a., „Carboxylic Acids and Coal Structure" în Advances in chemistry series, nr. 192, Coal structure, editori Gorbaty M. L. şi Ouchi K., Am. Chem. Soc. 1981.
4. HAYATSU, R. şi WINANS, R., ş.a., Nature, 275, 1978, p. 116.
5. METCALFE, L. D. şi SCHMITS, A. A., Anal. Chem., 33, 1961, p. 363.
6. OPREANU, L., „Spectrometria de masă a compuşilor organici", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1974, p. 177,
7. SPITELLER, M. şi SPITELLER, G., „Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen, Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen". Springer Verlag, 1973, p. 33.
8. ODHAM, G. şi STENHAGEN, E., „Fatty Acids" în Biochemical Applications of Mass Spectrometry, ed. George R. Walter, Wiley-Interscience New-York, 1972, p. 225.

Intrat în redacţie: 21.I.1987

ILEANA DONOIU
NINA URICARU
MIOARA IONESCU
DENISE DOBRESCU
LUDMILA ŢURCANU

Determinarea tomatinei din forme farmaceutice.

(Cremă şi unguent)

C.Z.: 615.4

Sînt prezentate studiile analitice efectuate pentru elaborarea unei metode cantitative de determinare a tomatinei din produse farmaceutice. Metoda se bazează pe hidroliza acidă a tomatinei, cu obţinerea tomatidinei, care s-a evaluat printr-o metodă spectrometrică bazată pe cuplarea acesteia cu Tropeolin.

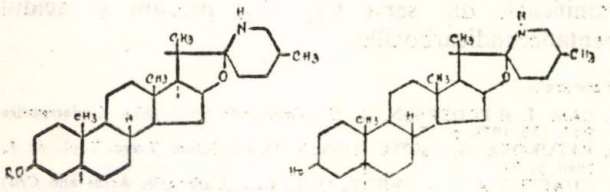
The paper presents the analytical studies for the elaboration of a quantitative method for the determination of the tomatine from pharmaceutical formulations. The method is based on the acid hydrolysis of the tomatine when the tomatidine is obtained. The latter has been determined by a spectrometrical method, based on its coupling with the tropeoline.

Представлены аналитические исследования, проведенные с целью разработки метода количественного определения томатина в фармацевтических препаратах. Метод основан на кислотном гидролизе томатина с получением томатидина, который определяют спектрометрическим методом на основе сочетания томатидина с Тропеолином.

Cremele şi unguentele cu tomatină urmează a fi folosite în practica farmaceutică datorită efectelor antiinflamatoare observate în experimentări farmacodinamice.

Cercetări efectuate, atît pe plan mondial cît şi în ţara noastră, au pus în evidenţă acţiunea antiinflamatoare de tip corticoid a tomatinei şi tomatidinei, comparabilă cu a cortizonului şi a hidrocortizonului, avînd avantajul absenţei unor efecte secundare, printre care neinhibarea producerii de anticorpi [1—3].

Tomatina (I) este un glicoalcaloid cu nucleu steroidic, existent în planta *Solanum lycopersicum* (tomata). Agliconul acesteia, tomatidina (II) se obţine prin hidroliza acidă a tomatinei, în condiţii bine controlate.



R = două molecule de glucoză, o moleculă de galactoză şi o moleculă de xiloză.

Chim. ILEANA DONOIU, farm. NINA URICARU, farm. MIOARA IONESCU, farm. DENISE DOBRESCU şi farm. LUDMILA ŢURCANU
Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

Pe lîngă acţiunea antiinflamatoare menţionată, tomatina prezintă, în plus, o activitate antibacteriană şi antifungică, cu spectrul larg de acţiune asupra unor fungi patogeni pentru organismul uman sau pentru plante [4, 5].

Plecînd de la aceste consideraţii, s-au obţinut diferite forme condiţionate pentru uz extern conţinînd tomatina: gel, soluţie, cremă şi unguent.

Date anterioare [8] au evidenţiat efectele antiinflamatoare intense şi de durată prezentate de crema şi unguentul cu tomatină.

S-a impus, astfel, stabilirea unei metode de determinare cantitativă a tomatinei din asemenea produse, metodă ce este descrisă în această lucrare. În acest scop, s-a studiat posibilitatea dozării spectrometrice a tomatidinei obţinută, în prealabil, prin hidroliza acidă a tomatinei.

Metoda spectrometrică se bazează pe formarea unui compus colorat al tomatidinei cu reactivul Tropeolin 000/$C_{10}H_8$ $(OH)N_2C_6H_4(SO_3Na)$ / solubil în solvenţi organici nepolari, cu ajutorul cărora poate fi extras din mediul de reacţie.

Partea experimentală

Reactivi, soluţii şi aparatură

S-au utilizat: soluţie de tomatină 0,1% în HCl 10%; soluţie de Tropeolin 000 0,1% în H_2SO_4 0,1 N; acid clorhidric 10%; acid sulfuric 0,1 N şi clorura de metilen.

Determinările au fost efectuate cu un spectrometru „Spekol", Carl Zeiss Jena.

Modul de lucru

1. *Stabilirea curbei de etalonare*

a) pentru tomatina substanţă:

În cinci baloane cu fund rotund se pipetează, pe rînd, 0,5, 1,0; 2,0; 3,0, respectiv, 4,0 ml soluţie de tomatină 0,1%, ceea ce, în final, corespunde la 10, 20, 40, 60, respectiv, 80 μg/ml tomatină. Se adaugă apoi 9,5; 9,0; 8,0; 7,0, respectiv, 6,0 ml apă distilată în fiecare balon şi cîte 2 ml HCl 25%. Balonul se adaptează la un refrigerent cu reflux şi se fierbe amestecul pe sită, la flacără mică, timp de o oră. După răcire, se transferă conţinutul baloanelor într-o pîlnie de separare de 100 ml, spălînd cantitativ de două-trei ori cu cîte 10 ml H_2SO_4 0,1 N. Se adaugă 5 ml soluţie Tropeolin 000 0,1%, se agită energic şi se extrage compusul colorat de trei ori, cu cîte 15 ml clorură de metilen. Extractele organice se reunesc în balon cotat de 50 ml şi se aduce la semn cu clorură de metilen.

Se citesc absorbantele soluţiilor organice la $\lambda = 485$ nm, în cuva de 1 cm, faţă de clorura de metilen şi se trasează $A = f(c)$.

b) pentru tomatina din formele condiţionate:

Pentru trasarea curbei de etalonare a tomatinei din produsul condiţionat cu 0,5% tomatină, modul de lucru este similar cu cel folosit pentru tomatina substanţă, cu precizarea că, la cantitatea de tomatină luată în lucru (0,5—4,0 ml soluţie de tomatină 0,1%), se adaugă, de fiecare dată, cantitatea de bază de cremă corespunzătoare, aşa cum se prezintă în tabelul 1. Se citesc absorbantele soluţiilor organice la $\lambda = 485$ nm în cuva de 1 cm, faţă de clorura de metilen şi se trasează $A = f(c)$.

Tabelul 1

CANTITĂŢILE DE TOMATINĂ ŞI, RESPECTIV, BAZĂ (DE CREMĂ SAU UNGUENT) FOLOSITĂ PENTRU TRASAREA CURBEI DE ETALONARE

Tomatină (luat)		Cantitatea de bază de cremă sau unguent, g
soluţie 0,1%, ml	mg	
0,5	0,5	0,0995
1,0	1,0	0,1990
2,0	2,0	0,3980
3,0	3,0	0,5970
4,0	4,0	0,7960

2. *Determinarea tomatinei din forme condiţionate*

La o cantitate exact cîntărită de produs condiţionat, în jur de 0,1000 g, se adaugă 10 ml apă şi 2 ml HCl 25%. Amestecul se fierbe timp de o oră pe sită, la flacără mică (hidrolizează), apoi se transferă cantitativ în pîlnia de separare, spălînd balonul şi refrigerentul de două-trei ori cu cîte 10 ml HCl 10%. Se adaugă apoi 5 ml soluţie de Tropeolin 000.

Compusul colorat format se extrage de trei ori cu cîte 15 ml clorură de metilen, agitînd energic. După separare, extractele organice se transvazează în balon cotat de 50 ml, completînd la semn cu clorură de metilen. Se citeşte absorbanta compusului colorat format la $\lambda = 485$ nm, faţă de clorura de metilen şi se calculează concentraţia tomatinei din proba de analizat (cremă sau unguent) pe baza curbei de calibrare.

Rezultate şi discuţii

Literatura de specialitate nu prezintă nici un fel de date referitoare la formele galenice cu tomatină. Studiile analitice au fost îngreunate de inerţia moleculei de tomatină (I).

Lipsită de substituenţi şi de grupări cromofore, tomatina are o reactivitate scăzută.

Referitor la dozarea tomatinei ca atare, în literatura de specialitate sînt menţionate trei tehnici analitice [6]:

— determinarea spectrometrică a zaharurilor legate de aglicon;
— determinarea gravimetrică a tomatinei (hidroliză);
— determinarea microbiologică.

Tomatidina (II) este, însă, mai reactivă decît tomatina şi, de aceea, s-a recurs la dozarea spectrometrică a acesteia, obţinută, în prealabil, prin hidroliza acidă a tomatinei.

Metoda spectrometrică se bazează pe formarea unui compus colorat între colorantul Tropeolin 000, ce conţine o grupare sulfonică şi tomatidina. Acest compus este solubil în solvenţi organici nepolari, cu ajutorul cărora poate fi extras din mediul de reacţie.

În cercetările efectuate au fost luate în studiu următoarele aspecte:

a. conversia tomatină-tomatidină;
b. influenţa diferiţilor solvenţi organici asupra extracţiei;
c. spectrul de absorbţie al compusului format;
d. dependenţa $A = f(c)$.

Studiile autorilor au arătat că hidroliza tomatinei la tomatidină se poate realiza în mediu de HCl 5%, lucrînd pe flacără mică, la reflux, timp de 45 min. (fig. 1). În toate studiile ulterioare, s-a folosit ca timp de hidroliză o oră.

Referitor la solvenţii organici folosiţi pentru extracţia compusului colorat format, literatura de specialitate indică benzenul, cloroformul clorura de metilen, tetraclorura de carbon şi toluenul.

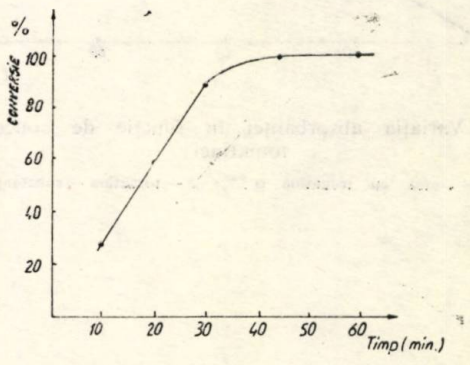


Fig. 1. Gradul de conversie a tomatinei în tomatidină, în mediu acid (5% HCl, soluţie apoasă, reflux).

Experimental, s-a folosit cloroformul şi clorura de metilen. S-a observat că, în cazul în care se lucrează cu cloroform, acesta dizolvă o parte din colorantul în exces, conducînd la rezultate eronate. Totodată, cloroformul formează mai uşor fosgen decît clorura de metilen (fosgenul decolorează complexul de asociere).

Aceste observaţii au făcut să se renunţe la cloroform şi să se lucreze pe tot parcursul experimentărilor numai cu clorura de metilen (lipsită de fosgen).

Compusul de asociere tomatidina-Tropeolin 000 se formează în mediu acid, cu *p*H-ul variind între 1 şi 4, şi se extrage uşor în clorura de metilen, fiind stabil cel puţin 24 de ore. Spectrul de absorbţie al compusului format prezintă un maxim de absorbţie la $\lambda = 485$ nm (fig. 2). După cum se observă din figura 2, la aceeaşi lungime de undă absoarbe şi reactivul, dar excesul acestuia în mediul de reacţie nu interfera, deoarece nu se extrage în clorura de metilen.

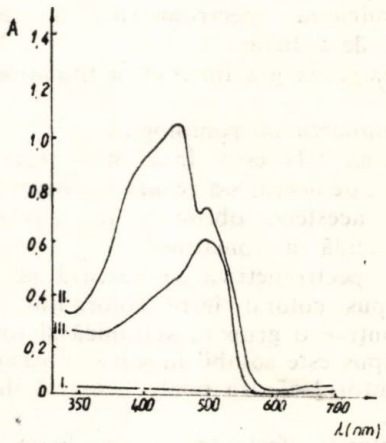


Fig. 2. Spectrele de absorbţie în U.V. ale:

1 — tomatinei (soluţie 0,1% în HCl 10%); *2* — Tropeolin 000 (soluţie 0,1% în H_2SO_4 0,1N); *3* — compus de asociere tomatidină — Tropeolin 000 (soluţie 40 μg/ml) extras în CH_2Cl_2.

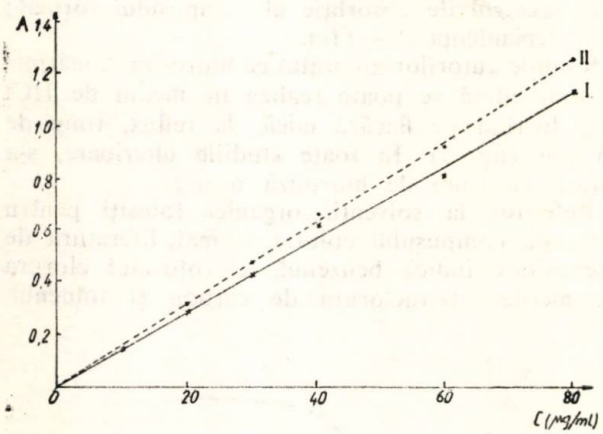


Fig. 3. Variaţia absorbanţei în funcţie de concentraţia tomatinei:

1 — crema cu tomatină 0,5%; *2* — tomatina — substanţă.

Condiţiile de reacţie stabilite pe substanţa (tomatina-bază) au fost adaptate la cremă şi unguent; la analiza produsului condiţionat cu tomatină au fost luate în studiu două aspecte:

— separarea cantitativă a tomatinei din bază de cremă sau unguent, hidroliza acesteia şi apoi efectuarea reacţiei de culoare;

— efectuarea reacţiei de culoare direct pe produs condiţionat, după hidroliza prealabilă.

În primul caz, s-a observat că separarea tomatinei din baza de cremă sau unguent este greoaie şi, de asemenea, nu este cantitativă.

Efectuînd reacţia de hidroliză şi culoare direct pe produsul galenic, rezultatele obţinute s-au dovedit corecte şi reproductibile.

Legea Lambert-Beer a fost verificată atît pentru tomatina substanţă cît şi pentru produsul condiţionat cu 0,5% tomatină, în domeniul 10—80 μg/ml. Determinările spectrometrice s-au efectuat la $\lambda = 485$ nm, faţă de clorura de metilen. Curbele din figura 3 arată o dependenţă liniară $A = f(c)$ în domeniul de concentraţie menţionat, atît pentru tomatina substanţă cît şi, pentru tomatina din produsul condiţionat.

Metoda propusă a fost aplicată cu bune rezultate la determinarea tomatinei din forme farmaceutice condiţionate (cremă şi unguent), acesta regăsindu-se în proporţie de 99,5 ± 0,5% din cantitatea declarată.

Concluzii

Studiile efectuate au urmărit, stabilirea unei metode de dozare a tomatinei din produsele farmaceutice condiţionate. Metoda prezentată se bazează pe proprietatea colorantului Tropeolin 000 de a forma un compus colorat cu substanţele organice cu caracter bazic, de tipul tomatidinei, obţinută în urma hidrolizei acide a tomatinei.

Precizia metodei se încadrează în limitele impuse de metodele spectrometrice.

Bibliografie

1. FIELDERMAN, L. B. şi KOVACS, B. A., Brit. J. Pharmacol., 37, nr. 3, 1969, p. 748.
2. SEIFULLA, H. I., Farmacol. Toxicol., nr. 5, 1964, p. 575.
3. SEIFULLA, H. I., Farmacol. Toxicol., nr. 4, 1967, p. 433.
4. SCHUSTER, G., Tomatine drugs, Brevet Franţa nr. 5211, 1967.
5. TRUBAUT, R. şi SCHUSTER, G., Ann. Pharm. Franc., nr. 9—10, 1967, p. 621.
6. TRUBAUT, R. şi SCHUSTER, G., Ann. Pharm. Franc., nr. 7, 1968, p. 41.
7. TUCALO, E. A. şi TURIC, G. N., Him. Farm. Jurnal, nr. 2, 1970, p. 56.
8. CÎRSTEA, A., PETRESCU, L., CILIANU, S., IONESCU, M., DOBRESCU, D., POPA, L., URICARU, N. şi BELU, V., Medicamente pe bază de tomatină condiţionate ca gel, cremă sau unguent şi studii farmacodinamice comparative asupra activităţii antiinflamatoare faţă de unguentul cu hidrocortizon acetat. — Al treilea simpozion al medicamentului românesc, Bucureşti, noiembrie 1985.

Intrat în redacţie: 6.X.1988

VASILE COCHECI
ADRIANA MARTIN
FLORIN VLAD

Ozonizarea parţială a fenolului în sistem de reacţie gaz-lichid

C.Z.: 541.124:66.094.3

În lucrare se studiază cinetica şi mecanismul reacţiei de oxidare parţială a fenolului cu ozon, în sistem eterogen gaz-lichid, folosind un contactor cu barbotare. Au fost identificaţi ca produşi intermediari primari de oxidare hidrochinona şi pirocatechina. Datele cinetice experimentale, obţinute în domeniul de pH = 2—11 pledează pentru o cataliză specific bazică. S-a propus un mecanism de reacţie ce corespunde unui atac primar electrofil al moleculei de ozon asupra substratului fenolic. Ecuaţia cinetică rezultată pe baza acestui mecanism corespunde întocmai celei folosite în studiul cinetic. S-a studiat influenţa unor parametri de reacţie asupra procesului de oxidare parţială a fenolului, pînă la nivelul intermediarilor dihidroxilici. Corelarea acestor parametri de reacţie cu parametrii constructivi ai coloanei de barbotare a permis elaborarea ecuaţiei de modelare a contactorului.

The first section of this paper is a study of the mechanism and the kinetics of a partial oxidation reaction of the phenol with ozone, in the heterogeneous gas-liquid system, using a bubbling contactor. The hydroquinone and the pyrocatechin have been indentified as primary oxidation intermediates. The experimental kynetic data, obtained in the Ph range 2—11, plead for a specific basic catalysis. The paper proposes a reaction mechanism corresponding to the electrophilic primary attack of the phenole substrate by the ozone molecule. The kinetic equation obtained by this mechanism perfectly agrees with that used in the kinetic study. The influence of several reaction parameters on the phenole partial oxidation process to dihydroxyl intermediates has been studied. The correlation of these reaction parameters with the building parameters of the barbotage column has made possible the elaboration of the modelling equation of the contactor.

В работе изучают кинетику и механизм частичного окисления фенола при реакции с озоном, в гетерогенной системе газ-жидкость, при использовании контактного аппарата с барботированием. Как первичные промежуточные продукты окисления были идентифицированы гидрохинон и пирокатехин. Кинетические экспериментальные данные, полученные в области pH=2—11 говорят в пользу специфического основного катализа. Предложен механизм реакции, отвечающий первичной электрофильной атаке молекулы озона на фенольный субстрат. Полученное на основе этого механизма кинетическое уравнение в точности соответствует уравнению, использованному при изучении кинетики. Изучалось влияние некоторых параметров реакции на процесс частичного окисления фенола до уровня дигидроксилированных промежуточных продуктов. Коррелирование этих параметров реакции с конструктивными параметрами колонны с барботированием позволило разработать уравнение моделирования контактного аппарата.

Existenţa curentă a fenolului şi a derivaţilor fenolici în multe ape reziduale de pe platformele industriale chimice, petrochimice şi metalurgice măreşte riscul deversării lor în cursurile apelor de suprafaţă, ape ce reprezintă potenţiale surse de potabilizare. Avînd în vedere toxicitatea mărită a majorităţii compuşilor fenolici, atît pentru om cît şi pentru fauna acvatică, problema eliminării sau distrugerii lor din aceste ape este deosebit de importantă [1, 2].

Datorită capacităţii de oxidare remarcabile a ozonului faţă de majoritatea compuşilor organici, atît cei uşori cît şi cei greu biodegradabili, în limite largi de concentraţie, în ultimii ani, între metodele oxidative curente de tratare şi epurare a apelor impurificate cu fenoli, s-a impus din ce în ce mai mult oxidarea cu ozon [3—5].

Ozonizarea apelor reziduale şi de suprafaţă implică o serie de probleme specifice, deosebit de importante, cum sînt:

— optimizarea factorului de utilizare raţională a oxidantului (datorită consumului specific de ozon ridicat);

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, dr. ing. ADRIANA MARTIN şi ing. FLORIN VLAD, Institutul Politehnic—Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

— stabilirea compoziţiei produşilor intermediari şi finali de ozonizare, compuşi ce pot constitui impurificatori secundari.

Analiza acestor aspecte coroborată cu studiile teoretice de structură — reactivitate şi cu parametrii fizico-chimici ai sistemului de reacţie permite evaluarea avantajelor şi a riscurilor procesului de ozonizare.

Se poate aprecia că dezvoltarea tehnologică ulterioară a ozonizării, în scopul tratării şi epurării apelor impurificate cu fenoli, este strîns legată de datele cinetice şi de mecanism de reacţie. Cu toate că literatura cu privire la oxidarea fenolilor cu ozon, atît în sistem eterogen gaz-lichid, cît şi în fază omogenă lichidă, acoperă o gamă largă de aspecte teoretice şi practice, datorită complexităţii procesului, există multe puncte de vedere controversate.

În ceea ce priveşte agentul de oxidare, unii cercetători susţin că, în apă, numai o parte a ozonului dizolvat reacţionează direct cu substanţele solubilizate, iar o altă parte se descompune înainte de reacţie [6—8]. Din studiile întreprinse pînă în prezent, rezultă că descompunerea ozonului în mediu apos este catalizată de ionii hidroxil şi de unii agenţi nucleofili [9, 10]. Prin descompunere, în funcţie de parametrii specifici mediului de reacţie, ozonul poate genera o serie de agenţi secundari de oxidare de tip radicalic şi ion radicalic: $OH^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$, $O_3^{-\cdot}$. 11]. La rîndul lor, aceştia pot iniţia şi accelera, atît prin acţiune directă cît şi indirectă, reacţii suplimentare de descompunere a ozonului şi reacţii radicalice de oxidare secundare, competitive cu reacţia de oxidare directă. O posibilă schemă generală de reacţie este prezentată în schema 1 [12].

Procesul de oxidare directă a fenolului cu ozon, poate fi descris de succesiunea de reacţii [13]:

$$M + O_3 \xrightarrow{lent} X$$

$$X + (n-1)O_3 \xrightarrow{rapid} M_{oxid}$$

$$M_{oxid} + mO_3 \longrightarrow \text{produşi de oxidare finali}$$

unde:

M este solutul supus oxidării;

n — factor stoichiometric de reacţie, care indică numărul moleculelor de ozon ce reacţionează pentru a transforma un mol din M pînă la M_{oxid};

X — primul intermediar de oxidare, format în etapa limitativă;

M_{oxid} — produsul de reacţie relativ stabil ce se formează şi care în timpul determinărilor nu consumă ozon suplimentar;

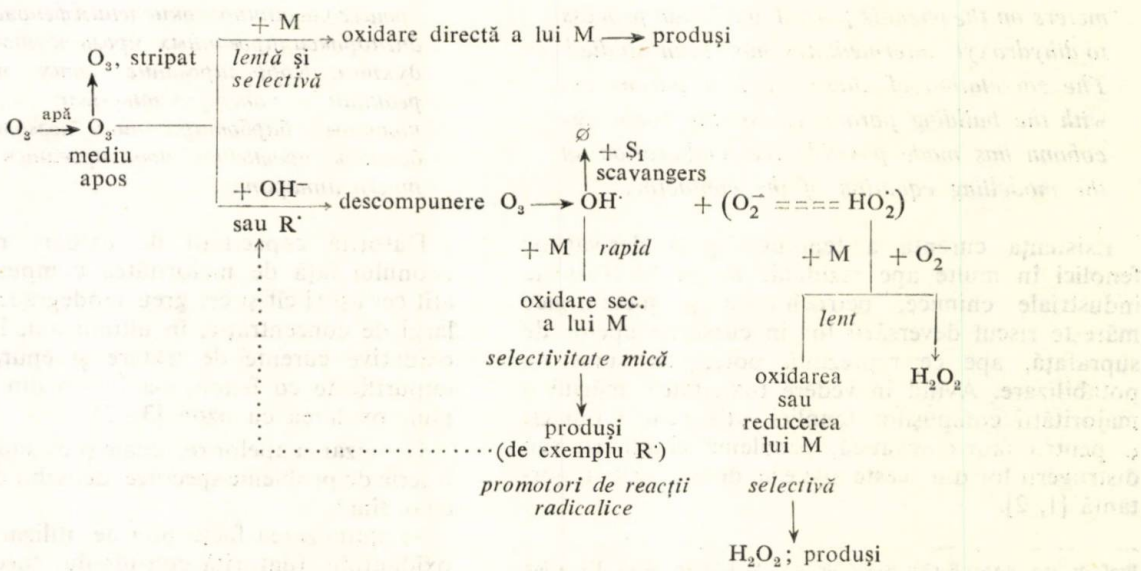
m — factor stoichiometric, de la M_{oxid} la produsul final.

Din punct de vedere cinetic, ozonizarea fenolului în mediu omogen apos este unanim considerată ca un proces ce corespunde unei cinetici globale de ordinul II; [13]:

$$-\frac{d[PhOH]}{dt} = k[PhOH][O_3]$$

În cazul sistemelor eterogene de reacţie gaz — lichid, procesul de ozonizare trebuie analizat, atît prin prisma transferului de masă al ozonului din fluxul de gaz ozonizat în masa de reacţie, cît şi prin prisma proceselor chimice ce au loc în masa soluţiei. Unitatea şi complexitatea celor două procese determină dificultatea şi specificitatea studiilor cinetice cu privire la sistemele eterogene de ozonizare gaz-lichid [14].

În ceea ce priveşte mecanismul de reacţie al ozonizării fenolului, pînă în prezent, nu există un mecanism de reacţie unanim acceptat [15, 16]. Cele mai mari dificultăţi în elaborarea unui posibil mecanism de reacţie s-au datorat etapei de identificare şi dozare a intermediarilor şi produşilor finali de oxidare. Între intermediarii şi produşii finali de oxidare identificaţi, sînt citaţi: pirocatechina, hidrochinona, *p*-chinona, acidul *cis-cis*-muconic şi aldehidele corespunzătoare, aldehida acidului maleic, acidul maleic, acidul glioxalic glioxalul, acidul oxalic, acidul acetic şi apa oxigenată [16—18].



Schema 1. Schemă generală de reacţie a descompunerii ozonului în mediu apos.

Din analiza aspectelor prezentate, rezultă că problema oxidării fenolului cu ozon, atît în sistem de reacţie omogen, cît mai ales în sistem eterogen de reacţie gaz — lichid, nu este complet elucidată, fiind necesară obţinerea de noi date experimentale şi interpretarea lor teoretică. Avînd în vedere eficienţa mărită a sistemelor de reacţie dinamice, în această lucrare sînt analizate unele aspecte cinetice cu privire la ozonizarea fenolului din apă în sistem de reacţie cu barbotare şi sînt analizaţi o serie de parametri specifici sistemului de reacţie, în vederea optimizării condiţiilor de eliminare parţială a fenolului pînă la nivelul intermediarilor de oxidare dihidroxilici.

Partea experimentală

Instalaţia experimentală de laborator este prezentată în figura 1.

Pentru a evita unele influenţe necontrolabile şi pentru ca rezultatele obţinute să constituie elemente de comparaţie, studiile au fost realizate pe soluţii preparate în laborator.

Reactivii folosiţi au fost de puritate analitică, fiind produşi Reactivul-Bucureşti şi Merck.

Aerul ozonizat necesar cercetărilor a fost obţinut din aer purificat şi uscat în prealabil, prin folosirea unor filtre cu hidroxid de sodiu, silicagel şi cărbune activ, folosind un ozonizator tip FISCHER Model 35OZT. Pentru dozarea ozonului din fluxul de aer ozonizat, s-au folosit barbotoare de construcţie specială înseriate cîte 2, pentru a asigura reţinerea cantitativă a ozonului. Analiza concentraţiei ozonului s-a realizat iodometric [19]: în fiecare barbotor s-au introdus 110 cm^3 apă distilată, în care s-au dizolvat aproximativ 20 g KI; înainte de începerea barbotării, s-au mai introdus cîte 10 cm^3 acid acetic glacial. Aerul ozonizat s-a barbotat prin această soluţie. Iodul pus în libertate a fost apoi titrat cu o soluţie 1 N tiosulfat de sodiu, în prezenţă de amidon. Debitele fluxului de aer ozonizat au fost măsurate cu ajutorul unor rotametre de precizie (acurateţe ±5%). În toate determinările experimentale pentru obţinerea aerului ozonizat, s-a folosit un debit de aer constant de 100 l/h; debitul de aer ozonizat folosit la alimentarea coloanei a fost cuprins între 50 — 110 l/h. Limitele debitului de barbotare a aerului ozonizat au fost impuse de factorii constructivi ai coloanei şi caracteristicile sistemului de reacţie la debite mai mici de 142,8 $m^3/m^3.h$ rezistenţa hidraulică a stratului de soluţie era prea mare şi de aceea, barbotarea era necorespunzătoare, iar la valori mai mari de 314,3 $m^3/m^3.h$ apărea fenomenul de antrenare din coloană a spumei formate. Concentraţia de ozon în fluxul de aer ozonizat a fost cuprinsă între 3,5—5,0 mg/l. min.

Drept contactor de ozonizare, s-a folosit o coloană de sticlă cu capacitatea de 800 ml, prevăzută la bază cu un difuzor poros din sticlă sinterizată, robinet pentru prelevarea probelor şi manta de termostatare. Soluţiile de fenol luate în studiu au fost de volum constant, 350 ml şi de concentraţie constantă, 50 mg/l fenol. Temperatura a fost cuprinsă între 25—45 °C fiind menţinută constantă prin intermediul unui termostat ($t \pm 1$°C). Evoluţia procesului de ozonizare s-a urmărit prin prelevarea de probe de volum constant, 2 ml, din timp în timp şi analiza fenolului rezidual din ele; stoparea reacţiei în probele prelevate s-a făcut cu tiosulfat de sodiu. Determinările de analiză cantitativă a conţinutului de fenol cu fost efectuate pe baza metodei cu 4-aminoantipirină; probele analizate au fost diluate, în prealabil, pentru a aduce concentraţia fenolului în domeniul optim de analiză 0,2—2 p.p.m.; con-

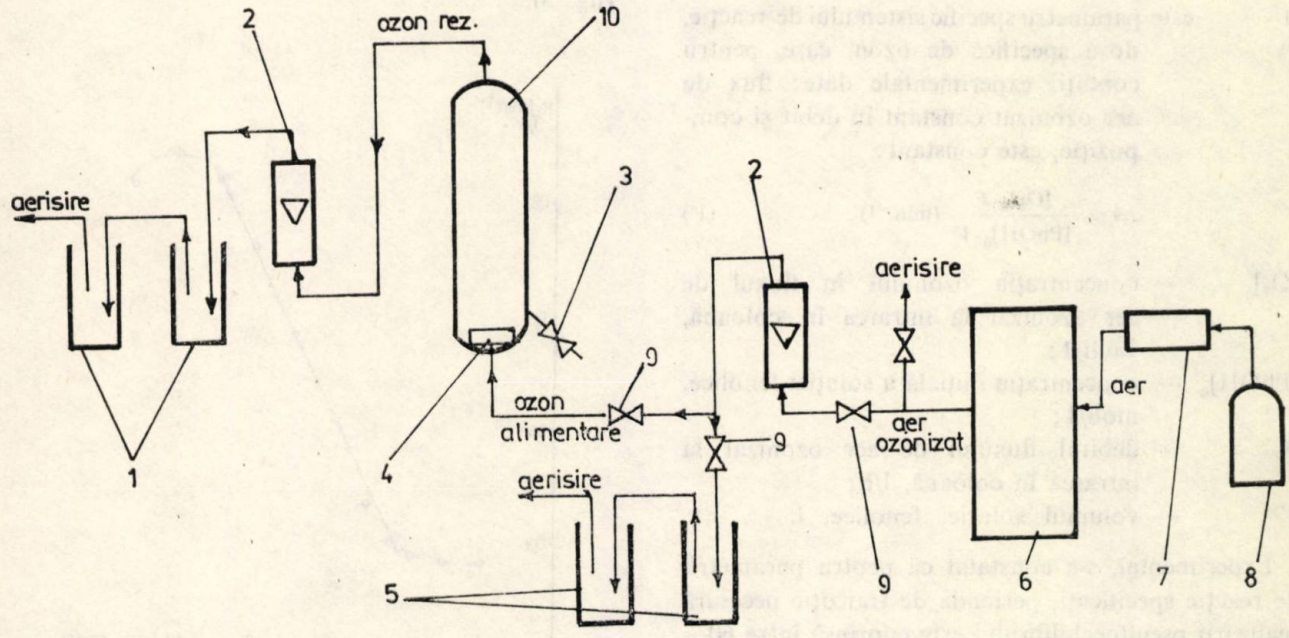


Fig. 1. Instalaţie experimentală de laborator:
1 — captatoare de iodură de potasiu; *2* — rotametru; *3* — robinet de prelevare probe; *4* — frită; *5* — captatoare pentru iodură de potasiu; *6* — ozonizator; *7* — filtru pentru aer; *8* — butelie de aer; *9* — robinete.

centrația a fost stabilită spectrofotometric în domeniul vizibil, la lungimea de undă a absorbției maxime de 610 nm [20].

Studiile au fost efectuate pe soluții cu *p*H controlat, tampon fosfat și de tărie ionică constantă, $I = 0{,}6$; corecția tăriei ionice s-a făcut cu sulfat de sodiu:

$H_3PO_4/H_2PO_4^-$ domeniu de $pH = 2—4$;

$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ domeniu de $pH = 4—8$;

HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} domeniu de $pH = 9—11$.

Rezultate și discuții

Complexitatea sistemului de reacție, transfer de masă al ozonului din fluxul de barbotare în faza apoasă, urmat de reacție chimică, a impus în prima fază a cercetărilor un studiu de corelare a principalilor parametri specifici de reacție (volum de soluție, concentrația soluției, *p*H-ul soluției, debit de alimentare gaz ozonizat, compoziție gaz ozonizat, temperatură, grad de spumare) cu principalii parametri constructivi ai coloanei de ozonizare (lungimea coloanei, diametrul coloanei, porozitatea difuzorului), în vederea stabilirii condițiilor de stabilitate hidrodinamică corespunzătoare unui pseudoechilibru între ozonul conținut în fluxul de barbotare și ozonul solubilizat în soluție. Realizarea pseudoechilibrului interfazic a permis adoptarea unei ecuații cinetice pseudo de ordinul I (ec. 1), ecuație ce include și influența principalilor parametri specifici sistemului de reacție [21]:

$$-\frac{d[\mathrm{PhOH}]}{dt} = k \cdot A \cdot [\mathrm{PhOH}] \qquad (1)$$

unde:

A este parametru specific sistemului de reacție, doză specifică de ozon, care, pentru condiții experimentale date: flux de aer ozonizat constant în debit și compoziție, este constant:

$$A = \frac{[O_3]_0 \cdot F}{[\mathrm{PhOH}]_0 \cdot V} \ (\mathrm{min.}^{-1}) \qquad (1')$$

$[O_3]_0$ — concentrația ozonului în fluxul de aer ozonizat la intrarea în coloană, moli/l;

$[\mathrm{PhOH}]_0$ — concentrația inițială a soluției fenolice, moli/l;

F — debitul fluxului de aer ozonizat la intrarea în coloană, l/h;

V — volumul soluției fenolice, l.

Experimental, s-a constatat că pentru parametrii de reacție specificați, perioada de tranziție necesară realizării pseudoechilibrului este cuprinsă între 60—90 s., iar timpul final de ozonizare, pentru care își păstrează valabilitatea modelul cinetic este cuprins

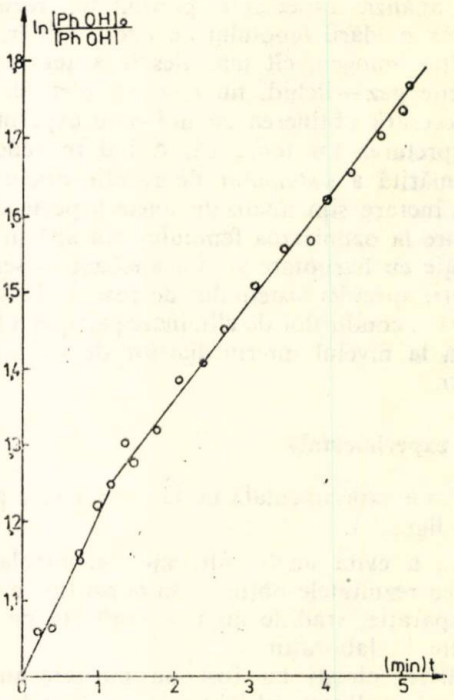


Fig. 2. Verificarea ecuației cinetice.

între 3—5 min. În figura 2, este reprezentată grafic ecuația cinetică, forma integrată:

$$\ln \frac{[\mathrm{PhOH}]_0}{[\mathrm{PhOH}]} = k \cdot A \cdot t \qquad (2)$$

Pe baza unui program de calcul specific modelului cinetic adoptat, program implementat pe un calculator PRAE BASIC, folosind metoda celor mai mici pătrate, au fost calculate valorile experimentale ale coeficientului de viteză pseudo de ordinul 1, $k_{obs} = k \cdot A$, pe întreg domeniul de *p*H analizat (fig. 3).

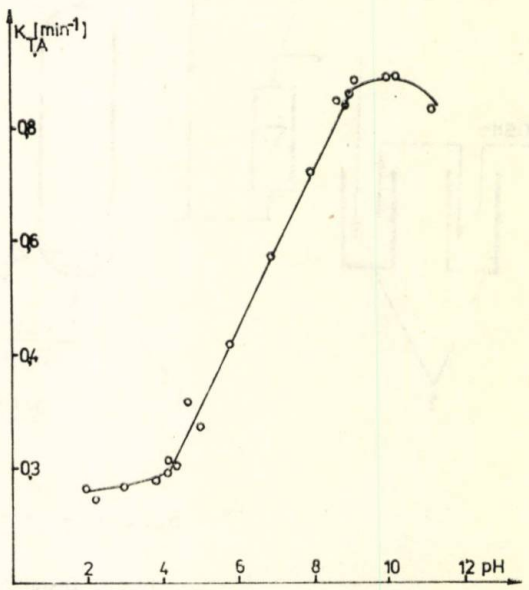


Fig. 3. Variația constantei globale de viteză cu *p*H-ul.

Din analiza de identificare a produşilor intermediari ce apar în timpul procesului de ozonizare — apariţia şi dispariţia în spectrul de ultraviolet a maximelor de absorbţie de la 287 nm, respectiv 274 nm corespunzătoare hidrochinonei şi pirocatechinei şi prin testul specific de culoare cu fluoroglucinol, testul Feigl [21], apariţia coloraţiei roşii specifice hidrochinonei şi, respectiv, verzi specifice pirocatechinei, se poate aprecia că pe întreg domeniul de *p*H analizat, în intervalul de timp pentru care modelul cinetic îşi păstrează valabilitatea, oxidarea fenolului are loc pînă la nivelul primilor intermediari de oxidare, intermediari dihidroxilici: hidrochinonă şi pirocatechină. Ipoteza formării intermediarilor dihidroxilici este confirmată experimental şi de raportul bilanţului de reacţie n_r, definit astfel:

$$n_r = \frac{\text{moli fenol eliminaţi}}{\text{moli ozon consumaţi}}$$

prezentat în tabelul 1. Deci, se poate aprecia că valorile coeficientului de viteză determinate experimental, k_{obs}, corespund procesului de degradare oxidativă a fenolului pînă la nivelul acestor intermediari.

Tamponarea mediului de reacţie, păstrarea tăriei ionice constante şi existenţa în sistem a ionilor fosfat, inhibitorii radicalici [13], ce impiedică iniţierea şi propagarea unor lanţuri de oxidare radicalice ce ar putea fi generate de agenţii secundari de oxidare (în majoritate de tip radicalic), rezultaţi din faza de descompunere a ozonului, au permis studierea efectului catalitic exercitat de ionii OH^- în procesul de ozonizare directă a fenolului. Din reprezentarea grafică a dependenţei coeficientului de viteză în funcţie de *p*H-ul mediului — $k_{obs} = f(pH)$ (fig. 4), rezultă că procesul de ozonizare directă a fenolului corespunde unei catalize specifice prin ioni OH^-, descrisă de ecuaţia (3) [22]:

$$k = k_0 + k_{OH} \cdot C_{OH} \qquad (3)$$

unde:

k este coeficient de viteză global;
k_0 — coeficient de viteză specific reacţiei necatalizate;
k_{OH} — coeficient de viteză specific reacţiei catalizate prin ioni OH^-;
C_{OH} — concentraţia ionilor OH^-.

Existenţa în grafic a palierului corespunzător domeniului de *p*H puternic acid, $pH < 3$, poate fi explicată pe baza ecuaţiei (3), considerînd că pentru domeniul de *p*H puternic acid $k_{OH} \cdot C_{OH} \ll k_0$ şi, deci, $k \cong k_0$. Se poate aprecia, astfel, că domeniul de *p*H puternic acid corespunde unei reacţii de oxidare necatalizate. Pe baza structurii 1,3-dipolare a moleculei de ozon şi a caracterului nucleofil al substratului fenolic s-ar putea considera că reacţia de oxidare directă a fenolului cu ozon, pînă la nivelul produşilor de oxidare de tip dihidroxilic, ar decurge printr-un mecanism de substituţie electrofilă (fig. 4).

Creşterea coeficientului de viteză în domeniul de *p*H 4—8 poate fi explicată pe baza ecuaţiei (3), ţinînd seama de efectul pseudocatalitic exercitat de ionii hidroxil asupra substratului fenolic — generarea de ioni fenoxid, agenţi nucleofili puternici, mult mai reactivi faţă de atacul electrofil al moleculei de ozon (fig. 5).

Variaţia coeficientului de viteză în domeniul de *p*H puternic bazic, $pH > 9$, ar putea fi rezultatul influenţei favorabile exercitate de concentraţia ridicată a ionilor hidroxil în reacţiile de descompunere a ozonului [9—11], influenţă ce se poate răsfrînge şi asupra procesului de oxidare directă a substratului fenolic. Avînd în vedere complexitatea reacţiilor

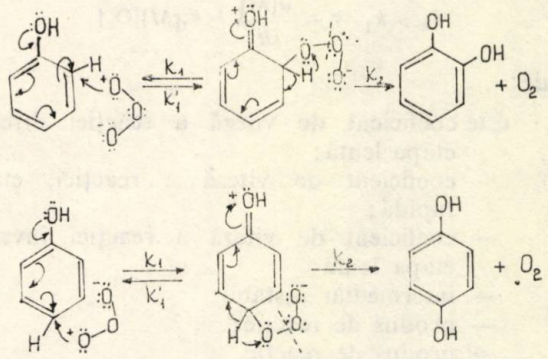


Fig. 4. Mecanism de reacţie în mediu acid.

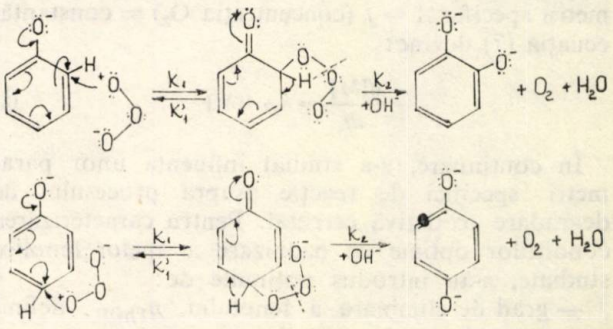


Fig. 5. Mecanism de reacţie în mediu bazic.

Tabelul 1

VALORI EXPERIMENTALE ALE RAPORTULUI DE BILANŢ DE REACŢIE

*p*H	2,10	2,95	4,05	5,75	6,65	7,79	9,96	10,10	11,33
n_r	1,08	1,02	1,00	0,97	1,05	0,98	0,96	1,04	1,02

chimice din acest domeniu de *p*H, pînă în prezent, nu s-au putut face aprecieri consistente asupra mecanismului de reacţie.

Aplicînd pentru ambele variante de mecanism de reacţie metoda stării cvasi-staţionare [22], în ipoteza că etapa limitativă este formarea intermediarului rezultat din atacul electrofil al moleculei de ozon asupra substratului fenolic, s-a regăsit ecuaţia cinetică considerată (ec. 1):

$$M + O_3 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \text{ (lentă)} \qquad (4)$$

$$X \xrightarrow{k_2} D + Z \text{ (rapidă)} \qquad (4')$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[O_3][M] - k_1'[X] - k_2[X] = 0 \qquad (5)$$

$$[X] = \frac{k_1[O_3][M]}{k_1' + k_2} \qquad (5')$$

$$-\frac{d]M]}{dt} = k_1[M][O_3] - k_1'[X] = k_1[M][O_3] -$$

$$-\frac{k_1' k_2[M][O_3]}{k_1' + k_2} = \frac{k_1 k_2[M][O_3]}{k_1' + k_2} \qquad (6)$$

Dacă:

$$k_2 > k_1' \Rightarrow -\frac{d[M]}{dt} = k_1[M][O_3] \qquad (7)$$

unde:

k_1 este coeficient de viteză a reacţiei directe, etapa lentă;
k_2 — coeficient de viteză a reacţiei, etapa rapidă;
k_1' — coeficient de viteză a reacţiei inverse, etapa lentă;
X — intermediar instabil;
D — produs de reacţie;
Z — produs de reacţie.

În cazul unei pseudo cinetici de ordinul 1, în care concentraţia O_3 = constantă, definind un parametru specific $A = f$ (concentraţia O_3) = constantă, ecuaţia (7) devine:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1 \cdot A[M] \qquad (8)$$

În continuare, s-a studiat influenţa unor parametri specifici de reacţie asupra procesului de degradare oxidativă cercetat. Pentru caracterizarea condiţiilor optime de ozonizare a apelor fenolice studiate, s-au introdus noţiunile de:

— grad de eliminare a fenolului, n_{PhOH}, definit ca procent de fenol oxidat, în condiţii date;

— grad de consum al ozonului, n_{O_3}, definit ca procent de ozon consumat în condiţii date;

— consum specific de ozon, x, definit: $x = \frac{n_{PhOH}}{n_{O_3}}$.

În condiţiile în care temperatura şi doza specifică de ozon au fost menţinute constante, s-a studiat influenţa *p*H-ului asupra parametrilor tehnologici definiţi anterior. Din reprezentarea grafică a variaţiei acestor parametri cu *p*H-ul, rezultă că, din punctul de vedere al consumului specific de ozon, domeniul optim de *p*H al ozonizării fenolului pînă la nivelul intermediarilor de oxidare dihidroxilici este cuprins între 7 şi 8 (fig. 6).

Studiul influenţei temperaturii şi al debitului de aer ozonizat asupra consumului specific de ozon (tabelul 2), indică o influenţă slabă a creşterii temperaturii şi o influenţă favorabilă a creşterii debitului de aer ozonizat.

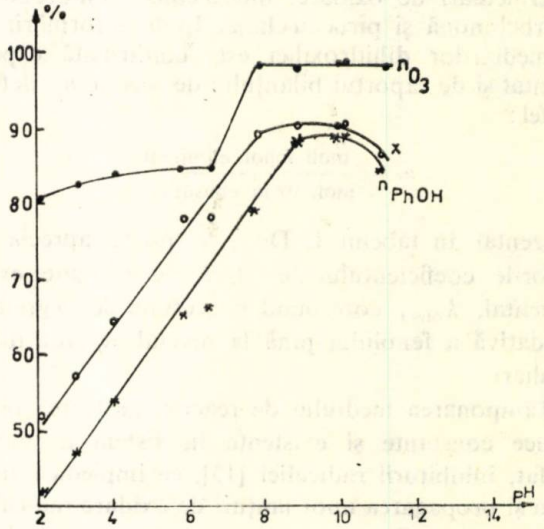


Fig. 6. Variaţia gradului de eliminare a fenolului, gradului de consum al ozonului şi consumului specific de ozon cu *p*H-ul.

Tabelul 2

INFLUENŢA TEMPERATURII ŞI DEBITULUI FLUXULUI DE AER OZONIZAT ASUPRA „CONSUMULUI SPECIFIC DE OZON"

*p*H = 8,7			
T = 25°C		Q = 300 m³/m³·h	
Q, m³/m³·h	x, %	T, °C	x, %
142,8	73,7	25	90,0
157,1	76,9	35	93,3
214,3	84,0	45	94,5
300	90,1		

Avînd în vedere structura eterogenă gaz—lichid a sistemului de reacţie rezultatele obţinute sînt explicabile.

Pe baza datelor experimentale, folosind un program propriu de regresie multiliniară, implementat pe un calculator PRAE BASIC s-a elaborat o ecuaţie cinetică de modelare ce descrie dependenţa coeficientului de viteză, de parametrii specifici sistemului de reacţie, *p*H şi doză specifică consumului de ozon:

$$k = 0{,}08878\ (pH)^{0{,}98524}\ (1/A)^{0{,}09592}$$

$r = 0{,}9860$ (coeficient multiplu de corelaţie)

Concluzii

Pe baza datelor experimentale obţinute, s-a elaborat un posibil mecanism de reacţie a oxidări fenolului, pînă la nivelul intermediarilor de oxidare dihidroxilici şi s-au putut determina unii parametri optimi de reacţie, specifici ozonizării fenolului pînă la nivelul acestor intermediari:

— *p*H optim = 7—8;

— debit optim de alimentare aer ozonizat = 100 l/h;

— timp optim de contact = 3—5 min;

— raport optim de reacţie (moli fenol/moli ozon) = 1—1,2.

În final, s-a elaborat o ecuaţie de modelare a contactorului folosit în instalaţia de laborator, utilă în proiectarea ulterioară a unor contactoare industriale similare, pentru ozonizarea apelor fenolice

Bibliografie

1. HOIGNÉ, J. şi BADER, H., Water Res., 17, 1983, p. 173.
2. EVANS, F. L., Ozone in Water and Wastewater Treatment, 3, Ann Arbor Science, Michigan, 1972, p. 4.
3. ELIA, V. J., CLARK, C. S., McGINNIS, K. T., CODY, F. E. şi KINMAN, N. R., Journal WPCF, 7, 1978, p. 1727.
4. EISENHAUER, H. R., Water Res., 5, 1971, p. 467.
5. NIEGOWSKI, S. J., Industrial and Engineering Chemistry, 45, nr. 3, 1953, p. 632.
6. STAEHLLN, J. şi HOIGNÉ, J., Environ. Sci. Technol., 16, nr. 10, 1982, p. 676.
7. KILPATRICK, M. L., HENRRICK, C. C. şi KILPATRICK, M. J.Am.Chem.Soc., 78, nr. 3, 1957, p. 1784.
8. ALDER, G. M. şi HILL, G. R., J.Am.Chem.Soc., 72, nr. 5, 1950, p. 1884.
9. HEWES, C. G. şi DAVISON, R. R., J.AIChE, 17, nr. 1, 1971, p. 141.
10. PELEG, M., Water Res., 10, 1976, p. 361.
11. RAZUMOVSKII, S. D., GLOBENKO, G. M., NIKIFOROV, G. A., GURVICH, YA. A, KARELIN, N. A. şi ZAIKOV, G. YA, Naftekhimya, 65, nr. 12, 1972, p. 334.
12. HOIGNÉ, J. şi BADER, H., Water Res., 10, 1976, p. 377.
13. HOIGNÉ, J. şi BADER, H., Water Res., 17, 1983, p. 173.
14. KUC, C. H., LI, K. Y., WEN, C. P. şi WEEKS, J. L. AIChE, 73, 1977, p. 230.
15. BAILEY, P. S., Chem. Rev., 58, 1958, p. 925.
16. BAILEY P. S., „Ozonation in Organic Chemistry", 2, Academic Press, New York, 1982, p. 31.
17. YAMAMOTO, Y., NIKI, E., SHIOKAWA, H. şi KAMIYA, Y., J. Org. Chem. 44, nr. 13, 1979, p. 2137.
18. GOULD, J. F. şi WEBER, W. J., Journal WPCF, 48, nr. 1, 1976, p. 47.
19. BOELTER, E. D., PUTNAM, G. I. şi LASH, E. I., Analyt. Chem., 22, nr. 12, 1950, p. 1533.
20. MARTIN, W. R., Analyt. Chem., 21, nr. 11, 1949, p. 1419.
21. EISENHAUER, R. H., Journal WPCF, 40, nr. 11, 1968, p. 1887.
22. MURGULESCU, I. G., SEGAL, E. şi ONCESCU, T., „Introducere în chimia fizică," Ed. Academiei R. S. R. 112, 1981, p. 497.

Intrat în redacţie: 5.XI.1988

recenzii

V. ELIU-CEAUŞESCU, GH. RĂDOIAŞU şi T. CADARIU: **Odorante şi aromatizante — chimie, tehnologie, aplicaţii.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, pag. 459

Chimia ingredientelor odorante şi aromatizante cunoaşte în prezent o dezvoltare tot mai mare. Alături de produsele naturale, tradiţionale, din surse reînnoibile, azi se realizează prin sinteză chimică produse alimentare noi, neconvenţionale. Numărul produselor odorante şi aromatizante naturale, semisintetice şi sintetice, din care multe noi, neîntîlnite în natură, se ridică la circa 3000 şi acest număr este în continuă creştere.

Lucrarea celor trei autori reprezintă prima încercare de acest fel din literatura română de specialitate. Autorii au tratat cele două domenii — odorantele şi aromatizantele — ca un tot unitar, într-un singur volum, deşi literatura de specialitate din străinătate le tratează separat. S-a adoptat acest principiu, plecîndu-se de la faptul că atît substanţele odorante cît şi cele aromatizante pornesc practic, de la aceeaşi bază de materii prime şi, în cele mai multe cazuri, se aplică aceleaşi tehnici de lucru. În lucrare se prezintă şi o primă tentativă de a se introduce în literatura română de specialitate o terminologie adecvată.

Lucrarea este împărţită în cinci capitole. În primul capitol, introductiv, sînt prezentate aspectele generale privind legătura dintre suportul chimic şi acţiunea olfactivă, respectiv de aromatizare.

În capitolul al doilea sînt descrise 260 de componente, cel mai des întîlnite, ale odorantelor şi aromatizantelor separate din materii prime naturale sau obţinute prin sinteză. Se descriu proprietăţile fizico-chimice ale componentelor, modul de obţinere cu precădere a procedeelor industriale, care se aplică în ţara noastră sau se vor aplica în viitor şi date privind utilizările acestora.

Cel ce-al treilea capitol se ocupă de componentele odorante şi aromatizante naturale, prezentîndu-se procedeele de separare a acestora, compoziţia şi utilizarea unui număr de 84 uleiuri volatile, a 21 uleiuri concrete şi uleiuri absolute, a 24 rezinoide (oleorezine) şi a 4 extracte de origine animală. La fiecare produs se dă denumirea ştiinţifică în limba latină şi denumirile vulgare în limbile franceză, engleză şi germană.

Capitolul al patrulea prezintă aplicaţiile produselor odorante, clasificarea lor şi unele date în legătură cu tehnica compoziţiei de parfumare, utilizarea produselor odorante pentru prepararea parfumurilor, a apei de colonie, a apei de toaletă şi în alte scopuri.

În cel de-al cincilea capitol se abordează aplicaţiile produselor aromatizante. După o clasificare a acestora se descriu, în continuare, aromele condimentare, de fructe, aromele obţinute prin fermentare, aromele obţinute sub influenţa temperaturilor, băuturile alcoolice, băuturile nealcoolice, aroma şi aromatizarea altor produse.

Ultimele două capitole conţin şi un număr mare de compoziţii tipice de odorante şi aromatizante.

Lucrarea se încheie cu bibliografia care a stat la baza întocmirii acesteia şi patru anexe cu caracteristicile fizico-chimice ale unor substanţe odorante, aromatizante, ale unor uleiuri volatile, ale concretelor şi absolutelor şi ale unor rezinoide.

Un index alfabetic uşurează mult consultarea lucrării.

Lucrarea se adresează unui cerc mare de specialişti, chimişti, biochimişti, ingineri, farmacişti şi biologi, care lucrează în cercetarea şi producţia materialelor odorante şi aromatizante, a medicamentelor şi cosmeticelor, în industria alimentară şi în ramurile înrudite, cît şi altor categorii de specialişti, care vor să se documenteze asupra unui domeniu special din chimia organică.

C. A. COCIAŞU

CSABA FARAGÓ
MARIANA ALDEA

Corelarea datelor biologice cantitative pentru evaluarea biodegradabilităţii agenţilor poluanţi din apele reziduale industriale

C.Z.: 628.543

Se propune folosirea indicatorului nou de biodegradabilitate a agenţilor de poluare industriali, obţinut pe baza cunoaşterii concentraţiei critice a poluantului (C') faţă de elementele viabile constituente nămolurilor active şi cunoaşterii vitezei de respiraţie specifice a nămolurilor neadaptate şi respectiv adaptate. Prin înlocuirea indicatorului de biodegradabilitate propus de Symons şi alţii, cu indicatorul nou propus (I_F) se asigură o fidelitate şi reproductibilitate avansată a datelor biologice cantitative interdependente, necesare proiectării şi conducerii corecte a instalaţiilor industriale de epurări biologice cu ajutorul nămolurilor active.

The paper proposes the use of the new biodegradability indicator for the industrial pollution agent, its manufacturing being based on the critical concentration (C') of the polluting agent in the constituting elements of the activated sludges and on the specific breathing rate of the adapted and unadapted slurries. The replacement of the biodegradability indicator proposed by Symons et al by the new indicator (I_F) insures a higher accuracy and an enhanced reproductibility of the interdependent quantitative biological data, necessary to the correct design and exploitation of the waste waters treatment plants using activated sludges.

Предлагается использование нового индикатора биоразлагаемости индустриальных загрязняющих веществ, полученного на основе известной критической концентрации загрязнителя (C') по отношению к жизнеспособным составляющим элементам активных шламов и знания специфической скорости дыхания неадаптированных и адаптированных шламов. Замена предложенного Симонсом и др. индикатора биоразлагаемости предлагаемым новым индикатором (I_F) обеспечивает высокую верность и воспроизводимость независимых количественных биологических данных, необходимых для проектирования. [И правильного управления промышленными установками биологической очитки при помощи активных шламов.

Eficienţa de epurare biologică a apelor reziduale se asigură prin cunoaşterea gradului de toxicitate a agenţilor poluanţi sau a concentraţiei lor critice (*C'*) şi prin cunoaşterea capacităţii de respiraţie a microorganismelor constituente ale nămolurilor active (V_{R_S}). Prin corelarea celor două caracteristici, se poate obţine indicele de tratabilitate biologică, ce arată cu o fidelitate şi reproductibilitate deosebită biodegradabilitatea agenţilor poluanţi singulari, sau în amestec, faţă de indicatorul folosit în prezent prin raportarea consumului biochimic de oxigen (CBO_5) la consumul chimic de oxigen (CCO—Cr). Raportul CBO_5:CCO—Cr nu s-a dovedit utilizabil la marea majoritate a agenţilor poluanţi industriali, pe de o parte datorită nereproductibilităţii analizelor CBO_5, iar pe de altă parte datorită neconcordanţei celor două date cu principiile de bază biochimice cunoscute. Indicatorul nou propus (I_F) se obţine prin rezultanta a două caracteristici pur biologice, valorile din numitor fiind indirect proporţionale cu indicele căutat:

$$I_F = \frac{1}{C' \cdot V_{R_S}} \qquad (1)$$

Literatura de specialitate, foarte vastă, cuprinde, în general, critici obiective faţă de valabilitatea indicatorului de biodegradabilitate a agenţilor poluanţi din apele reziduale industriale, propus de Symons, McKinney şi Hassis [1]. Acest indicator se obţine prin raportarea celor două caracteristici complet diferite: oxidabilitatea biochimică la oxadibilitatea chimică. În primul caz, nu este vorba numai de un proces de oxidare, ci de un proces biochimic cu reacţii complexe, interdependente, catalizate de enzime cu specificităţi cunoscute şi influenţate de numeroşi factori de mediu, dar mai ales de celule bacteriene şi alte microorganisme cu însuşiri morfo-fiziologice variate, cu care se inoculează probele.

Dr. biolog CSABA FARAGÓ şi biolog MARIANA ALDEA, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaş.

După formularea concisă a lui V a i c u m [2], prin tratabilitatea biologică a apelor reziduale se înțelege: „necesitatea îndepărtării majorității componenților organici în procesul de epurare, cu viteze convenabile, lipsită de substanțe toxice; apa epurată trebuie să nu prezinte nocivități la evacuare în emisar și să permită dezvoltarea biomasei". În esență, această formulare conține patru criterii de bază, interdependente, dintre care minimum două sînt obligatoriu de cunoscut pentru formularea tratabilității biologice. Cele două criterii de importanță primară sînt:

— cunoașterea gradului de toxicitate al agenților poluanți față de microorganismele neadaptate și adaptate din nămol activ;

— cunoașterea vitezei de respirație a nămolului activ neadaptat și adaptat, în prezența agentului și/sau a agenților poluanți organici din apa reziduală.

Pentru evaluarea biodegradabilității, se propune utilizarea:

a) metodei difuziunii radiale (MDR) [3], care este larg utilizată în microbiologie, pentru stabilirea concentrației critice a substanțelor organice și anorganice și care, în cazul bacteriilor obligat și facultativ aerobe furnizează date reproductibile, indicînd gradul de toxicitate al agentului poluant sau al mai multor agenți poluanți în amestec și la concentrații cerute de metodă. Prin utilizarea corectă a metodei MDR, se poate testa și gradul de adaptare al nămolului activ;

b) metodei de determinare a vitezei de respirație specifice a nămolului activ (V_{R_S}) care a fost descrisă în [4, 5] împreună cu respirometrul utilizat.

În această lucrare, se descrie doar metoda difuziunii radiale și relațiile matematice utilizate pentru calcularea limitei concentrației toxice a poluantului organic testat și, apoi, pe baza datelor experimentale obținute, se discută utilitatea practică a indicatorului propus.

Descrierea metodei difuziunii radiale

Metoda se utilizează, în special, pentru determinarea concentrațiilor critice ale unui antibiotic sau substanțe chemoterapeutice față de un virus sau specie de bacterie cunoscută. Mediul în care se difuzează substanța testată este format dintr-o soluție de agar-agar 2% (puritate avansată), la care se adaugă, înainte de autoclavare, 0,3% extract de carne și 0,5% bactopeptonă. În acest amestec, la circa 37°C, se adaugă 5,0 ml din filtratul suspensiei de nămol activ. Filtratul se obține prin filtru de hîrtie bandă albastră. După inoculare, amestecul se agită, asigurînd o omogenizare cît mai perfectă. Din acest amestec, se toarnă în cutii Petri, sterilizate în prealabil cîte 20 ml, astfel încît grosimea stratului de agar-agar să nu depășească 4 mm, după gelifiere. Imediat după turnarea amestecului, cutiile Petri sînt acoperite, se așteaptă pînă la întărirea gelului, apoi, cu ajutorul unui tub metalic de circa 4 mm diametru interior și 5 mm diametru exterior, se formează, în mijlocul cutiei Petri, un microgodeu. Decuparea se poate realiza ușor prin vidarea dopului decupat, legînd tubul metalic pe partea opusă cu un furtun elastic potrivit, prin intermediul căruia se efectuează vidarea.

În microgodeul format, se introduce substanța poluantă sub formă lichidă și la o concentrație cît mai mare posibilă și cunoscută. Difuziunea substanței din microgodeu se petrece la un interval de timp și în jurul lui se produce la o distanță oarecare o zonă de inhibare (sau inel de inhibare). Diametrul zonei, măsurat în mm, va fi mai mare sau mai mic, în funcție de toxicitatea poluantului testat. Reprezentarea grafică a microgodeului și a zonei de inhibare cu notațiile respective este redată în figura 1. Notațiile folosite în grafic și în ecuații sînt următoarele: r_c = raza microgodeului, mm; r = raza zonei de inhibare, $r = r_c + x$, mm; x = lățimea zonei de inhibare, mm; A = suprafața microgodeului, $A = r_c^2$, mm²; C_0 = concentrația inițială a agentului poluant din microgodeu, μg/ml; D = coeficientul de difuziune a agentului poluant în masa agar-agarului, mm²/h; C' = concentrația critică pe marginea zonei de inhibare, μg/ml; T_0 = timpul critic, h; M = cantitatea agentului poluant în microgodeu cu concentrația C_0, μg/ml; H = grosimea microgodeului (înălțimea cilindrului decupat) sau a stratului agar-agarului din cutia Petri; x': = suprafața zonei de inhibare efective, mm².

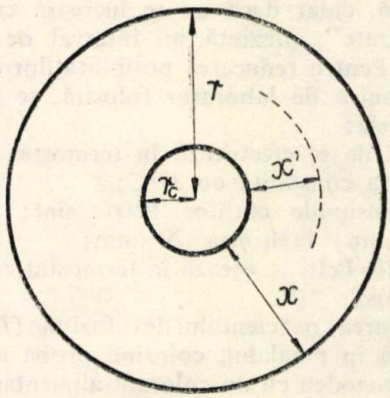


Fig. 1

În acest caz:

$$AC_0 = \frac{M}{H} \tag{2}$$

Concentrația critică a agentului poluant la marginea zonei de inhibare se poate calcula după următoarea relație:

$$C' = \frac{AC_0}{4\pi DT_0} \cdot e^{-\frac{r^2}{4DT_0}} \tag{3}$$

Calcularea concentrației critice în cazul unui nămol activ neadaptat față de agentul poluant: acid metacrilic $CH_2C(CH_3)—COOH$ (care este miscibil cu apă în orice proporție) s-a efectuat astfel:

Se calculează mai întîi valorile:

$$A = \pi r_c^2 = 2^2\pi = 4\pi = 12{,}56\ \text{mm}^2; r = r_c + x = 2+8{,}6 =$$

$$= 10{,}6 \text{ și } x' = \frac{\pi}{4}\left(x^2 - 2r_c^2\right);$$

C_0 fiind 148 μg/ml; $x = 8{,}6$ mm la $T_0 = 42$ h și $D = 1{,}083$ mm²/h.

$$C' = \frac{4\pi \cdot 188}{4 \cdot 1{,}083.42} \cdot e^{-\frac{10{,}6^2}{4 \cdot 1{,}083 \cdot 42}} = 1{,}754 \ \mu \text{ g/ml}$$

La această concentrație a acidului metacrilic, pe marginea zonei de inhibare apar primele tulpini de bacterii, care sînt rezistente la concentrația dată și pot fi izolate cu ușurință pentru determinare etc. Aspectul suprafeței agar-agarului după circa 48 h incubare (T_0) arată și mai pronunțată zona de inhibare efectivă (x') și, în mod spectaculos, se diferențiază tulpinile de bacterii, în funcție de rezistența lor la acidul metacrilic sau alt agent poluant testat (fig. 2). Situația este total deosebită, dacă, paralel cu testarea nămolului activ neadaptat, se testează și nămolul activ adaptat. În acest caz, se pot diferenția și mai evident speciile de bacterii rezistente (adaptate) față de bacterii mai puțin rezistente (neadaptate), zonele de inhibare fiind, evident, diferite, ceea ce se reflectă și în datele concentrațiilor critice calculate.

Reproductibilitatea datelor obținute este, în general, un criteriu de bază pentru acceptarea sau respingerea unei metode de testare microbiologică. Din multitudinea testărilor efectuate cu repetări succesive, reiese (din calcul statistic) că metoda prezentată, chiar dacă nu se lucrează cu „criterii standardizate", prezintă un interval de siguranță de 99%. Pentru reducerea posibilităților de deviere de la tehnica de laborator folosită, se precizează următoarele:

- — testările se efectuează în termostat la temperatura constantă de 37°C;
- — dimensiunile cutiilor Petri sînt: diametrul 90 mm; înălțimea 20 mm;
- — cutiile Petri se așează în termostat cu capacele în jos;
- — valoarea coeficientului de difuziune (D) se determină în prealabil, colorînd proba aplicată în microgodeu cu un colorant alimentar potrivit;
- — timpul critic (T_0) se determină din momentul așezării probelor în microgodeu pînă la scoaterea lor din termostat și apoi se determină parametrii necesari calculării lui C';
- — volumul inoculului nu este critic, dar se va evita folosirea inoculului nefiltrat în prealabil.

Metoda de difuziune liniară (în tub de sticlă) nu este aplicabilă pentru atingerea scopului urmărit, datorită condițiilor anaerobe în care se efectuează testarea. Singura dificultate care apare pe parcursul aplicării practice a metodei de determinare a concentrației critice este determinarea coeficientului de difuziune a fiecărui poluant, în parte, sau în amestec. Paralel cu probele puse la incubat, s-a procedat identic și cu proba colorată cu un colorant alimentar și, apoi, după un timp, s-a calculat aria suprafeței colorate în jurul microgodeului. În acest caz, aria suprafeței colorate în urma difuziunii este:

$$x' = \frac{\pi}{4} \cdot (x^2 - 2r_c^2) \qquad (4)$$

Coeficientul de difuziune, deci $D = \frac{x'}{T}$, unde T este egal cu durata difuziunii în ore.

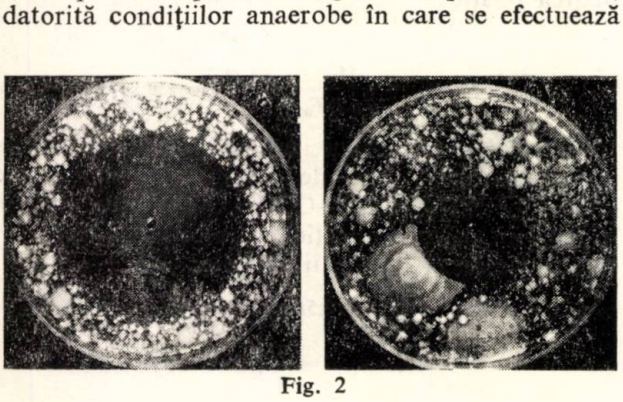


Fig. 2

Datele experimentale obținute și discutarea rezultatelor

Datele experimentale care s-au obținut în urma aplicării practice a relației prezentate au dovedit valabilitatea evaluării biodegradabilității coeficientului de siguranță pentru stabilirea biodegradabilității tuturor compușilor organici fiind incomparabil mai mare decît în alte metode cunoscute.

Au fost testate un număr relativ mare de substanțe organice poluante, pentru stabilirea indicelui de biodegradabilitate. Sînt prezentate date obținute în urma repetării testelor, în prezența nămolurilor active neadaptate și adaptate.

Tabelul 1, redă varietatea structurală suficient de mare a compușilor organici testați și rezultatele obținute, în comparație cu indicele de biodegradabilitate obținut după Symons și colaboratori. Analizele CBO_5 și CCO—Cr au fost executate conform STAS 6560-62 și, respectiv, STAS 6954-69, inoculările probelor fiind efectuate din aceeași sursă.

Din datele obținute, reiese că valorile concentrațiilor critice în creștere și valorile de respirație specifice arată toxicitatea în descreștere. În consecință, cu cît valoarea indicatorului de biodegradabilitate (I_F) este mai mică, eficiența de epurare biologică a agentului poluant cu ajutorul nămolului activ este mai mare. Valorile critice se situează între 2—3; peste aceste valori, se înregistrează posibilități grele sau foarte grele de biodegradare, fiind necesare perioade mai lungi de adaptare a nămolului activ. Peste valorile de 3—4 ale indicatorului I_F, se constată o inhibare totală a microorganismelor constituente ale nămolului activ, datorită toxicității ridicate și/sau datorită structurii sterice a agentului poluant, incompatibilă cu sistemul enzimatic existent în celulele bacteriene.

În concluzie, se poate afirma că cu cît inelul de inhibare are diametru mai mare, crește proporțional și toxicitatea agentului poluant.

Aceasta se confirmă evident prin valorile lui I_F în cazul inoculării probelor cu microorganisme neadaptate din nămol activ, care indică necesitatea obligatorie de adaptare la un timp mai scurt sau mai lung a nămolului activ.

Valabilitatea analizelor de consum biochimic de oxigen de scurtă durată (CBO_5) în cazul agenților poluanți industriali este incertă și, în general,

Tabelul 1

BIODEGRADABILITATEA UNOR POLUANȚI ORGANICI DUPĂ CRITERIUL LUI SYMONS, ÎN COMPARAȚIE CU INDICATORUL NOU PROPUS

Denumirea poluantului organic	$I_S = CBO_5/CCO\text{-}Cr$		$I_F = \frac{1}{C' \cdot V_{R_S}}$	
	probele inoculate cu microorganismele din nămol activ			
	neadaptat	adaptat	neadaptat	adaptat
Acid metacrilic	0,194	0,312	2,227	0,988
Acrilonitril	0,094	0,188	2,666	1,605
Acetilacetonă	0,211	0,347	1,406	0,558
Acroleină	0,020	0,067	2,881	1,980
n-Butilamină	0,111	0,400	2,569	1,136
Ciclohexilamina	0,055	0,075	2,188	1,005
Dietanolamină	0,068	0,122	3,016	2,068
Dietilamină	0,188	0,286	1,818	0,705
Di-izopropilamină	0,015	0,085	2,502	1,130
Dimetilamină	0,087	0,119	2,682	0,992
N-Etilciclohexilamină	0,185	0,430	2,106	0,808
Dimetilformamidă	0,080	0,316	2,511	0,966
Di-*n*-propilamină	0,032	0,191	2,440	0,891
Formaldehidă	0,022	0,145	2,990	1,070
Hexametilenimină	0,062	0,415	2,288	0,852
Metacrilat de metil	0,170	0,280	2,280	0,890
Metilmercaptan	0,109	0,183	2,930	1,175
DL-Metionină *	0,065	0,068	—	—
Monoetilamină	0,194	0,283	2,015	0,666
Monometilamină	0,014	0,068	1,455	0,978
Trietilamină	0,135	0,233	2,905	1,472
Trimetilamină	0,005	0,093	3,118	1,595
2-Vinilpiridină	0,190	0,151	2,448	0,996

* În cazul DL-metioninei, nu se determină concentrația critică, ci concentrația limită de utilizare, care este dependentă de concentrația nămolului activ într-un sistem deschis.

nereproductibilă, exactitatea determinărilor fiind dependentă, în primul rînd, de ordinul taxonomic al microorganismelor folosite la inocularea probelor. Pentru evitarea acestui neajuns, se propune ca inocularea probelor să se efectueze cu un filtrat al nămolului activ neadaptat sau adaptat și nu cu inocul din ape naturale de suprafață, al căror grad de poluare este variabil, iar în condițiile ecologice, numărul și varietatea microorganismelor este inconstantă. Pentru asigurarea unei „standardizări" care să permită reproductibilitatea pentru toți cei care folosesc metoda descrisă aici, se propune creșterea nămolului activ (în condiții de laborator) pe un substrat nutritiv compus din glucoză, extract de carne, peptonă și săruri minerale și microelementele necesare, asigurînd o încărcare organică ce nu depășește 2—300 mgO_2/800 ml apă, la care se adaugă 200 ml apă uzată menajeră, astfel încît încărcarea organică finală exprimată în CCO—Cr să fie de circa 400 mgO_2/l. După ce se ajunge la o concentrație a nămolului activ de circa 1,8—2,5 gs.u/l suspensie, încărcarea organică se menține la circa 0,350 g CCO—Cr/g s.u/zi. Îndepărtînd zilnic excesul de nămol activ, sistemul se menține în echilibru, avînd o biocenoză foarte bogată și cu elemente viabile relativ tinere. În cazul procesului de adaptare, se scade treptat cantitatea de substanțe nutritive clasice (glucoză, extract de carne etc.) și se înlocuiește cu agentul sau agenții poluanți testați.

În marea majoritate a cazurilor, valorile concentrațiilor critice calculate concordă cu cele respirometrice, în sensul proceselor biochimice care au loc în ambele cazuri, deși, în primul caz, proliferarea bacteriilor are loc într-un proces de co-metabolizare a substratului, care influențează pozitiv metabolizarea și a agentului poluant în funcție de toxicitatea variabilă. În acest sens, datele experimentale obținute în cazul determinării concentrației critice a unui agent poluant sau a agenților poluanți în amestec sînt influențate artificial, dar cu o constantă invariabilă.

Interesant este de observat faptul că substratul cu constanta invariabilă (de exemplu, prezența glucozei) nu exercită „efectul pozitiv" în co-metabolizarea unor compuși organici care s-au dovedit a fi nebiodegradabili. Exemplul elocvent este nebiodegradabilitatea DL-metioninei în condiții aerobe cu ajutorul nămolului activ și în prezența glucozei; și mai interesant este faptul că, în prezența DL-metioninei, nici glucoza nu este metabolizată decît parțial (în proporție de circa 30%) de către microorganismele obligat, — și facultativ aerobe. Datele experimentale obținute prin cele două metode menționate au confirmat cele susținute în această lucrare. În primul caz, proliferarea bacteriilor în cutii Petri nu a avut loc, decî nu s-a putut determina zona de inhibare, iar viteza de respirație specifică a fost sesizabilă doar sub formă de respirație endogenă descendentă.

Se presupune că fenomenul de excepție descris, se datorește prezenței D-metioninei, care nu se găsește în bacterii, iar procesul de racemizare nu se produce nici după o îndelungată aclimatizare a nămolului. Metabolizarea L-metioninei (sau utilizarea ei în biosinteza intimă a celulelor bacteriene) este extrem de mică, aproape insesizabilă în procesele de epurare biologică cu ajutorul nămolului activ a apelor cu conținut de DL-metionină. Utilizarea parțială a glucozei cu un co-substrat în amestec cu DL-metionină rămîne o problemă de elucidat. Fenomenul a fost sesizat doar cu titlu de excepție, neavînd posibilitate de determinare a indicatorului de biodegradabilitate în acest caz prin metoda difuziunii radiale și nici prin determinarea vitezei de respirație specifică. Testările de biodegradare în instalație micropilot cu funcționare continuă au arătat că apele reziduale cu conținut de DL-metionină nu sînt biodegradabile cu ajutorul nămolului activ și nici co-substratul nu este utilizat ca sursă de carbon etc., decît în cantitate nejustificat de mică.

Din practica experimentală reiese că substanțele poluante insolubile în apă, dar solubile în alcooli alifatici inferiori nu afectează semnificativ rezultatele C' și V_{R_S}. Recomandarea este ca în cazul folosirii unui solvent organic pentru solubilizare, acesta trebuie să prezinte biodegradabilitate bună. În cazul folosirii solvenților care prezintă toxicitate ridicată (benzen, toluen, etc.), se va proceda la determinarea separată a valorilor C' și V_{R_S}, pentru fiecare solvent utilizat și apoi a soluțiilor respective. Diferența dintre cele două determinări va arăta

concentrația critică sau viteza de respirație specifică reală.

În general, cunoașterea concentrației critice a agenților poluanți din apele reziduale față de bacteriile constituente nămolurilor active constituie un criterii de bază pentru asigurarea funcționării satisfăcătoare a instalațiilor de epurare biologică. În prezent, încărcarea masică optimă a nămolurilor active se calculează pe baza determinărilor de CBO_5 și/sau CCO—Cr, raportînd aceste valori la unitate de nămol activ uscat și timp.

Datorită deficiențelor arătate, privind neconcordanța între cele două valori, dar mai ales nereproductibilitatea analizelor CBO, în general, valorile încărcărilor masice și conducerea optimă a proceselor de epurare într-o stație de epurare biologică nu sînt realizabile în condiții normale. Se propune, în acest sens, folosirea valorii concentrației critice calculate în raport cu unitatea de nămol activ uscat și timp. Calculînd încărcarea masică cu valorile CBO_5; CCO—Cr și, respectiv, C', se poate observa o specificitate mult pronunțată în favoarea indicatorului propus (tabelul 2). Rezultatele din tabelul 2 sînt valabile pentru nămolurile active adaptate, iar eficiențele de epurări sînt calculate față de C'.

Analizînd datele experimentale obținute, se poate observa că există o interdependență între valorile încărcării organice a nămolurilor adaptate, calculate în funcție de C' și eficiența epurării. Din nou, se confirmă că, odată cu scăderea concentrației critice a agentului poluant, scade obligatoriu încărcarea organică și, paralel, eficiența epurării. Aceasta nu se poate afirma univoc în cazul testărilor de biodegradabilitate, dacă se iau în considerare valorile CBO_5 și/sau valorile CCO—Cr și, deci, proiectarea instalațiilor industriale pe baza celor două valori nu poate fi efectuată corect. La dimensionarea aeratoarelor, chiar dacă se proiectează cu un coeficient de siguranță cunoscut, în majoritatea cazurilor, apare fenomenul de supraîncărcare a nămolului activ, cu consecințele cunoscute: inhibarea nămolului activ, lipsa nămolului activ excedentar, pierderea nămolului activ prin efluent datorită gonflării lui etc.

Tabelul 2

DATELE ÎNCĂRCĂRII ORGANICE A NĂMOLULUI ACTIV, ÎN FUNCȚIE DE VALORILE CBO_5, CCO-Cr ȘI ALE INDICATORULUI DE CONCENTRAȚIE CRITICĂ C'

Denumirea agentului poluant	$gCBO_5$/g s.u.•/zi	gCCO-Cr/g s.u/zi	gC'/g s.u./zi	Eficiență, %
Acid metacrilic	0,815	0,426	0,00108	96,4
Acroleină	0,264	0,192	0,00087	88,0
Ciclohexilamină	0,720	0,395	0,00144	94,0
Dimetilamina	0,325	0,210	0,00064	89,5
N-Etilciclohexilamină	0,667	0,374	0,00118	92,4
Monometilamină	0,347	0,280	0,00091	90,8
Trimetilamină	0,210	0,180	0,00050	80,0
2-Vinilpiridină	0,532	0,308	0,00110	93,4

Concluzii

Pe baza datelor experimentale obținute, se poate afirma că biodegradabilitatea unui agent poluant depinde, în primul rînd, de gradul de toxicitate față de microorganismele constituente ale nămolului activ, prin care agentul poluant în condiții aerobe se transformă în produși inofensivi din punct de vedere biologic. Metoda difuziunii radiale, prin care se determină concentrația critică a unui agent poluant, s-a dovedit superioară față de metodele cunoscute (de exemplu, CBO_5).

Cunoașterea valorii concentrației critice și a valorii vitezei de respirație specifică dă posibilitatea de calculare exactă a indicatorului de biodegradabilitate (I_F) propus, față de indicatorul folosit în prezent, cu toate aspectele sale negative semnalate.

Valoarea indicatorului de biodegradabilitate nou propus constă în reproductibilitatea avansată a rezultatelor testărilor microbiologice și fiziologice cantitative utilizate, care măresc coeficientul de siguranță pentru proiectarea și conducerea epurării biologice cu ajutorul nămolului activ.

Bibliografie

1. SYMONS, J., McKINNEY, R., și HASSIS, H.J.W.B.C.F., **32**, nr. 8, 1960, p. 610.
2. VAICUM, L. M. „Epurarea apelor uzate cu nămol activ. Bazele biochimice". Ed. Academiei R.S.R. București, 1981, p. 121.
3. HORVÁTH, I. „Kvantitativ mikrobológiai eljárások". Akad. Kiado. Budapesta, 1974, p. 109.
4. FARAGÓ, S., Cercetări microbiologice și chimice privind valorificarea nămolului activ excedentar provenit din procese de epurări biologice a apelor reziduale. Teză de doctorat. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, R. S. România, Facultatea de Biologie. 1983, p. 30.
5. FARAGÓ, C. și ROȘCA-MORARIU, A. Rev. Chim. (București), **32**, nr. 7, p. 671.

Intrat în redacție: 14.III.198 7

BIOTEHNOLOGIE

Biopolimeri. III

Structura biopolimerilor constituie un domeniu deosebit de întins şi divers, ceea ce face dificilă stabilirea unor legităţi structurale cu caracter mai general. Totuşi, anumite direcţii duc la unele precizări utile. Este vorba despre ceea ce ar putea fi numită unitatea şi discontinuitatea procesului cunoaşterii, o situaţie de principiu pe deplin aplicabilă şi în acest domeniu. Conform acestui model de cunoaştere, mecanismul cunoaşterii noastre ar apela cu prioritate la două categorii de cunoştinţe, şi anume: la cele care fac corp comun cu domeniul deja cunoscut al polimerilor şi la cele care leagă polimerii de biosisteme. În ambele extremităţi ale acestui sistem bipolar, se vor menţine, însă, în permanenţă exigenţele căutării unor relaţii cît mai subtile între structura chimică şi fizică, pe de o parte, şi proprietăţile fizico-chimice şi biochimice, cu corolarul lor — proprietăţile fiziologice (biocompatibilitatea, în general), pe de altă parte. Vorbind, anterior, despre gradele de structurare ale biopolimerilor, s-a menţionat cu prioritate modelul polizaharidelor, în mod special al celor structurale şi, din această categorie, cele parietale.

În acest sens, a fost făcută remarca existenţei unui prim grad de structură, structura monomerică. Este de la sine înţeles că stabilirea monomerului într-un sistem polimer joacă un rol fundamental pentru înţelegerea structurii polimerului şi pentru definirea rolului său în economia sistemului căruia îi aparţine. În cazul biosistemelor, monomerul dobîndeşte o anumită personalitate, derivată din rolul compusului pe care îl edifică, biopolimerul. Acest lucru îl deosebeşte fundamental de monomerul din chimia macromoleculară clasică. Rădăcinile acestei diferenţe sînt, de fapt, cu mult mai ample decît apar la o primă considerare, fapt ce reiese deosebit de pregnant din transferarea problemei structurii sau a proprietăţilor în domeniul informaţional. Realizarea acestui transfer nu este posibilă fără considerarea unui principiu al finalităţii. Astfel: *a.* Cînd au fost sintetizaţi diferiţi polimeri în chimia macromoleculară, au fost foarte rare cazurile unor comenzi, adică, în general nu a existat întotdeauna un scop limpede în sensul căruia să se execute acest efort. A urmat apoi valorificarea materială a cuceririi. Abia în această etapă, cercetarea a început să-şi definească scopurile şi, totodată, să-şi diversifice şi să-şi amplifice mijloacele specifice de lucru. În mod firesc, materia nou descoperită, prin proprietăţile manifestate, a impus direcţiile propriei cercetări. Fiecare domeniu al chimiei polimerilor a atras după sine descoperirea unor regularităţi care tindeau să devină legi printr-un proces mai general de conexare, apărut la contactul diferitelor domenii individuale. Chiar şi aceste generalizări au purtat mult timp amprenta diversităţii neselective a direcţiilor de marş ale acestui asalt asupra necunoscutului pe care l-a reprezentat chimia polimerilor. Folosirea metodelor statistice a relevat nu doar faptul că erau prezente infinităţi de posibilităţi structurale, ci şi adevărul că, cel puţin la început, acestea nu puteau fi concepute decît foarte difuz ca o mulţime nediferenţiată funcţional. Cunoaşterea era în această etapă expectativă. Criteriile care au amendat modele aleatoare (de altfel obligatorii etapei şi în acelaşi timp obiective şi riguroase) au apărut ceva mai tîrziu. *b.* Cînd au fost descoperiţi diverşi polimeri în diferite biosisteme, s-a înţeles că aceştia sînt biopolimeri, adică s-au format în biosistem într-un anumit scop, cu un anumit rol şi că, prin urmare, structura lor nu poate varia decît între limitele acestui rol. Cu alte cuvinte în cazul biopolimerilor a existat *ab initio* problema scopului (gradul de cunoaştere este altceva, şi în orice caz el defineşte o direcţie certă a concepţiei asupra biopolimerilor).

Pentru biopolimeri, există structuri care au şi structuri care nu au sens. În acelaşi timp există şi un criteriu practic al stabilirii sensului de a exista al acestor structuri: biocompatibilitatea. Structura are sens numai în limitele compatibilităţii sale cu biosistemul. Separaţia dintre biocompatibilitate şi bioincompatibilitate a dus, de asemenea, la o precizare deosebit de valoroasă pentru structura biopolimerilor — denaturarea (cu multiplele sale aspecte, renaturarea, domenii de stabilitate şi biocompatibilitate, etc.). Spre deosebire de chimia macromoleculară unde, prin denaturare, cel puţin la început, se înţelegea distrugerea polimerului în cazul biopolimerului denaturarea (termen foarte caracteristic acestei categorii) a ajuns la un conţinut foarte precis şi, în acelaşi timp, generator de precizări structurale. Denaturarea — renaturarea a ajuns să fie un mijloc foarte eficient de a defini, într-un anumit fel, însuşi biosistemul, căci acest mijloc practic de definire a biopolimerului reflecta destul de fidel biosistemul. A devenit vizibil pentru un element al unui biosistem că, în cazul vieţii, importantă este o anumită structură şi că ieşirea dintre limitele ei face ca materia purtătoare, să nu mai fie privită de biosistem drept componentă a sa. Altfel spus, pe această cale apar pentru prima oară criteriile includerii şi excluderii în şi din structura biosistemului. Aplicarea criteriilor statistice studierii acestor polimeri se face într-un mod cît se poate de fructuos, căci, în afară de existenţă — inexistenţă, în cazul de faţă, apar multe alte corective ale modelului aleator. Apar precizările biocompatibilităţii, precizările rolurilor componentelor. Situaţia este în mod evident privilegiată deşi nu uşurează prea tare munca cercetătorului. Absenţa unui criteriu coincide cu absenţa unei răspunderi prea mari. În cazul biopolimerilor o greşeală de interpretare este cu mult mai gravă, căci ea ar corespunde unei greşeli mari faţă de biosistem. Neînţelegerea biosistemului, oricare ar fi el, duce invariabil la consecinţe teoretice şi practice ample şi foarte negative. Din perspectiva acestor consideraţii, este oportună considerarea cu multă atenţie a tuturor elementelor structurale a biopolimerilor, prin urmare, în primul rînd, se impune considerarea primului grad al asocierii polimere în biopolimeri, şi anume, asocierea monomerică. Dacă se va considera numai cazul polizaharidelor, va apare o primă constatare prin care se traduce un principiu fundamental al structurii biopolimerilor, principiul monomerismului dimeric: monomerul are o structură dimeră, este format din două molecule care pot fi identice, sau, din contră, diferite.

În primul caz principiul ar putea trece neobservat, dacă datele chimice ar fi singurele considerate (şi nu considerat în totalitate, pînă la ultimele consecinţe, adică pînă la nivelul reactivităţii). Datele fizice, de structură aduc însă argumente suficiente în favoarea acestui punct de vedere. Dacă se iau în considerare doar datele cristalografice, această unitate binară va fi evidentă. Considerînd numai celuloza şi chitina, se va observa că celula elementară corespunde la două unităţi zaharidice, respectiv celobioza şi N-acetil chitabiozamina (în cazul de faţă chiar valorile sînt foarte apropiate). Exemplul

a fost intenţionat ales astfel, deoarece chitina poate fi considerată o celuloză derivativizată (funcţionalizată). Atît doar că funcţionalizarea nu este discriminativă faţă de cele două „unităţi" hexozice. Acest principiu structural nu poate fi o descoperire a biosistemelor, chiar dacă el ajunge la dezvoltări foarte ample în structurile acestora. Se pare că este vorba de un principiu ceva mai general căci aceste fapte de structură se întîlnesc şi la polimerii de sinteză. Aceeaşi pare să fie situaţia şi în cazul policlorurii de vinil unde se constată celule elementare alcătuite din doi monomeri. Anumite elemente par să sugereze un asemenea monomerism dimer şi în cazul unor poliacetilene. Desigur, o cercetare mai amplă în acest sens ar fi utilă. În fine la limita între chimie organică şi biochimie, în privinţa structurii cauciucului şi gutoperii (deci depăşind diferenţele ocazionate de izomeria geometrică *cis-trans*) principiul se face din nou simţit prin prezenţa unei perioade de identitate de lungimea a două unităţi monomere. Asupra acestui aspect static (structural) se impune precizarea că se creează impresia existenţei prin reactivitate a unei personalităţi dimerice mai accentuate decît cea monomeră. În cazul cauciucului, de exemplu, este cunoscută formarea în condiţii blînde (distilare la presiune foarte scăzută) a unui dimer ciclic (numit caucen). Absenţa unui număr mai mare de asemenea exemple se poate datora următoarelor două cauze destul de importante: *a.* absenţa acestui punct de vedere asupra structurii polimere; *b.* absenţa, în consecinţă, a lucrărilor de evidenţiere a acestor structuri monomerice binare.

Totuşi, ceea ce se întîlneşte la nivelul biopolimerilor nu poate fi decît o dezvoltare a ceea ce există la nivelul polimerilor de sinteză chimică. Precizările nu vor fi decît utile. Revenind *stricto sensuu* la polizaharide (structurale sau de rezervă) se menţionează formarea acestor unităţi structurale pentru multe dintre ele (celuloză, chitină, pectine, acid muramic, agar, heparină, xilani, amidon, arabani, laminarină, inulină, manani, acid alginic, condroitin şi mucoitin sulfaţi, polizaharid peneumococic III etc.). În acest sens, remarcabile sînt trei elemente: prezenţa funcţionalizării neomogene; prezenţa unităţilor formate chiar din molecule diferite (o hexoză şi o pentoză sau chiar deosebiri mai ample ca în cazul acidului hialobiuronic, aldobiuronic etc.) şi prezenţa sistemelor enzimatice specializate în degradarea acestor polizaharide, tocmai la aceşti monomeri binari.

Funcţionalizarea neomogenă, adică numai a uneia dintre cele 2 unităţi glucidice sau mai avansată a celei de-a doua, este continuarea firească a adîncirii diferenţelor structurale dintre cele 2 zaharuri, în vederea desăvîrşirii caracterului unitar al fizionomiei monomerului. De altfel, acest proces continuă să se adîncească pînă la folosirea a două zaharuri diferite în structurarea unităţii binare. Folosirea termenului de funcţionalizare, preluat din practica modificării polimerilor, impune precizarea că în timp ce, în sens iniţial, funcţionalizarea cuprinde atît formarea unui polimer prin polimerizarea monomerului cu funcţiunea dorită, cît şi introducerea funcţiunii după realizarea structurii polimere, în cazul biopolimerilor prin funcţionalizare se înţelege prima situaţie, adică ataşarea funcţiunilor necesare şi apoi polimerizarea sau, cel mult, desfăşurarea concomitentă a funcţionalizării cu polimerizarea (probabil totuşi cu un uşor avans al primului proces). În acest sens, trebuie menţionat că în cazul biopolimerilor şi anume al heterobiopolimerilor (polipeptide), există şi situaţia inversă: funcţionalizarea după polimerizare (policondensare).

Astfel, după sinteza catenei polipeptidice, în acele poziţii în care există aminoacizi necodificabili se plasează unii codificabili, cu structuri apropiate şi care apoi sînt „funcţionalizaţi", adică aduşi la structura finală. Ar mai fi de remarcat că acest proces al funcţionalizării (de astă dată o funcţionalizare propriu-zisă), în cazul unor heteropolimeri, dobîndeşte o importanţă capitală. În acest sens, considerarea proceselor de restricţie — modificaţia constituie o ilustrare dintre cele mai elocvente. Revenind, ar mai fi de făcut pentru polizaharide o precizare asupra funcţionalizării, şi anume aceea că ea furnizează unele elemente foarte valoroase de biochimie evolutivă. Un anumit tip de asemenea funcţionalizare poate duce la precizări interesante. De exemplu, în partea lemnoasă a plantelor există biopolimeri formaţi din monomeri — formaţi din pentoză cu legătură glicozidică la OH — ul numărul 2 şi hexoză (cu legătură glicozidică de la C_1) care au atomul C_6 oxidat la COOH. Totuşi, în aceste condiţii, hexoza nu este metilată la C_6 formînd un ester (cum ar fi mai uşor), ci la C_4, formînd un eter ca în structura ligninei, cu care acest polimer este strîns asociat. În fine, un al II-lea exemplu se referă la polizaharidul parietal al microorganismelor gram-pozitive. Monomerul este format din două molecule de 2, N-acetil glucozamină unite printr-o legătură 1,6-β glicozidică. Una din aceste molecule eterifică prin — OH din poziţia 3, gruparea OH a acidului lactic. Interesantă în această situaţie substituirea progresivă a acestor molecule în sensul 1, 2, 3. . . 6. Nu mai puţin interesant este şi substituentul, acidul lactic. Procesul este foarte specific, deoarece, şi în acest caz, esterificarea nu numai că este mai uşoară decît eterificarea, dar trebuie luate chiar măsuri pentru a o preveni. Şi enzima o face. Care este raţiunea acestui scop atît de limpede urmărit?

Care este mecanismul? (Poate gruparea — COOH interacţionează în grupa NH vecină, dar bazicitatea amidelor, este totuşi destul de redusă). Abundenţa substituenţilor „bizari" (alcool metilic şi acid lactic) precum şi a enzimelor care îi ataşează poate fi desigur o explicaţie, dar ea impune considerarea mai atentă a fondului biochimic al desfăşurării proceselor. Importantă rămîne, însă, angajarea unor asemenea procese tocmai pentru realizarea principiului monomerismului dimeric. De fapt, înţelegerea acestui principiu în mod special şi înţelegerea polimerizării în biosisteme, în general, nu este posibilă fără a insista întrucîtva asupra oligomerilor inferiori: dimerii şi trimerii. Trecerea de la starea monomeră la cea dimeră este un pas unic şi de mare importanţă şi aceasta nu numai în procesele de pseudopolimerizare (formare de polimeri prin policondensare), ci şi în procesele de polimerizare propriu-zisă (formarea de polimeri prin polimerizare). Formarea unor asemenea dimeri în natură îmbracă forme foarte interesante, ilustrînd principii de structură dintre cele mai importante (legarea antiparalelă, de exemplu, sau sinteza asimetrică: diene care se dimerizează după schema D—A etc.).

M. ZAMFIR

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Recuperarea subproduselor de proces în industria chimică

În scopul creșterii eficienței economice a producției chimice și petrochimice, în toată lumea are loc procesul de antrenare a resurselor secundare provenite din industria chimică, petrochimică, siderurgică sau carbochimică la obținerea produselor chimice sau petrochimice cu valoare de întrebuințare ridicată.

Dintre aceste subproduse, se evidențiază hidrogenul rezidual, monoxidul de carbon și azotul. După purificare, aceste subproduse, devenite astfel materii prime, se utilizează la sinteza amoniacului, obținerea metanolului, în procese de hidrogenare în petrochimie, fabricarea combustibililor sintetici etc.

Pentru a ilustra preocupările în această direcție, se prezintă în tabelul 1 cîteva instalații în construcție în luna februarie 1988, reliefîndu-se capacitățile de producție și firmele licențiatoare.

Sînt de adăugat progresele importante făcute de tehnica purificării gazelor în ultimii 10 ani, separarea prin membrane semipermeabile fiind cea mai promițătoare tehnică de valorificare a gazelor utile.

Tabelul 1

INSTALAȚII PENTRU RECUPERAREA N, H_2 ȘI CO ÎN CONSTRUCȚIE ÎN LUNA FEBRUARIE 1988

Țara, firma, localitatea	Profil de producție	Capacitate	Licențiator Costul licenței
S.U.A., Indiana, Amoco Oil, Whiting	purificare hidrogen	5,6 MMCf/d	Pritchard
S.U.A., Louisiana, Olin Chem. Co, Lake Charles	purificare CO	1,0 MMcf/d	KTI
S.U.A., Texas, Mobil Corp., Beaumont	purificare hidrogen	2,3 MMcf/d	Howe-Baker
S.U.A., Wyoming, Amoco Prod. Co, Unita	recuperare azot	300 MMcf/d 240 MMcf/d	Bechtel/Becon Fish
S.U.A., Louisiana, Murphy, Oil Inc., Merarex	recuperare gaz de rafinărie	15 MMcf/d	
S.U.A., Michigan, Total Petroleum Inc., Alma	recuperare gaz de rafinărie	5 Mb/d	Litwin 10 mil dolari
S.U.A., New Mexico Novajo Rfg. Co., Artesia	recuperare gaz de rafinărie	3,6 Mb/d	Staff 0,9 mil. dolari
S.U.A., Wisconsin, Murphy Oil Inc., Superior	recuperare gaz de rafinărie	5 MMcf/d	
Argentina, Yacimentos Petr. Fiscals, La Plata	recuperare gaz de rafinărie	...	FW/JGC/Sade Lummus Crest
Brazilia, Petr. Brasileo S.A., Campiras	recuperare gaz de rafinărie	...	Kellogg 90 mil. dolari
Grecia, Eko Chemicals Co, Thessaloniki idem, Aspropyrgos	recuperare hidrogen purificare hidrogen	... ...	Permea 8,6 mil. dolari Linde
Italia, Refineria Sannazzaro, Sannazzaro	purificare hidrogen	2,8 MMcf/d	Snamprogetti
Olanda, Kuweit Petr. Europoart BV, Europoart	purificare hidrogen	...	Braun
Scoția, BP Refynery Grangemouth	purificare hidrogen	52,2 MMcf/d	Costain
U.R.S.S., Technomashimport, Nevinomissk	recuperare CO	7,5 MMcf/d	Linde
Kuweit, Kuweit National Petrochem Co., Mina Abdulla	recuperare hidrogen	22 MMcf/d	Linde/Braun
Kuweit, Petrochemical Ind., Mina ol Ahmadi	recuperare hidrogen	1,1 MMcf/d	Lurgi
Japonia, Hodogaya Chemi Co., Lonyma	recuperare hidrogen	0,5 MMcf/d	Union Carbide Corp.
Taiwan, Chinese Petr. Corp., Tao Yuan	purificare hidrogen	17 MMcf/d	...

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 2, febr. 1988, p. 69. G.M.

Evoluţii în industria produselor cosmetice din Italia

Piaţa italiană a produselor cosmetice şi de igienă corporală a crescut cu 28%, respectiv cu 20%, ajungînd la 6,456 mrd. LI în anul 1987. În cadrul acestei evoluţii, produsele pentru baie au cunoscut, în anul 1987 faţă de anul 1986, o creştere de 20%, cu 18% la parfumuri, cu 17,3 la deodorante, cu 28% la creme de faţă şi 22% la cosmetice pentru ochi.
Structura producţiei este redată în tabelul 1, unde se evidenţiază şi căile de distribuţie a acestor produse.
În industria parfumurilor şi de igienă din Italia, se manifestă cu putere penetraţia firmelor străine, concomitent cu promovarea formelor diferite de colaborare internaţională şi importul unor componenţi necesari industriei de produse cosmetice.

Europa Chemie, nr. 17, 1988, p. 288.

G.M.

Masele plastice în R. F. Germania

Compararea producţiei, consumului, exportului şi importului de mase plastice ale R. F. Germania în anii 1986 şi 1987 (tabelul 2), permite reliefarea următoarelor concluzii:
— producţia a crescut în perioada de referinţă cu 3,2% în valori, ceea ce a corespuns unei majorări a producţiei fizice de 7,0%, evoluţia cea mai vie fiind la categoria „polimerizate";
— vînzările au urmărit, în general, aceeaşi orientare ca a producţiei, explicată şi prin menţinerea importului şi a exportului în limite apropiate, în cei doi ani de comparaţie.

Chemische Industrie, nr. 3, mart. 1988, p. 34.

G.M.

Evoluţii pe piaţa acidului sulfuric

Aşa cum se poate observa din datele tabelului 3, cantitatea actuală de acid sulfuric comercializată pe piaţa mondială este relativ limitată. Dacă în anul 1986 s-au produs 145 mil. t H_2SO_4, cantitatea comercializată, în acelaşi timp, a fost de numai 4 mil t, sau 2,8% din total, cantitate aproape nesemnificativă.
Prima ţară, prin volumul producţiei, exportatoare de acid sulfuric din lume este R. F. Germania; în anul 1986, ea a exportat 732 000 t, echivalentul a 18% din totalul mondial. Exporturile totale din ţările Europei Occidentale reprezintă aproximativ 2,44 mil. t H_2SO_4 zona fiind cea mai larg reprezentată în acest domeniu. Alte ţări, cu pondere mai importantă în exportul Europei de vest sînt: Spania cu 482 000 t, Norvegia cu 257 000 t, Franţa cu 211 000 t. Exportul total al acestor 4 ţări reprezintă 1,68 mil. t H_2SO_4 sau 47% din totalul de acid sulfuric comercializat în Europa Occidentală. Dintre celelalte ţări, Canada şi Japonia sînt mari exportatoare de acid sulfuric: Canada exportă singură 702 000 t şi Japonia 506 000 t H_2SO_4.
Cu circa 20 de ani în urmă, nu exista un comerţ cu acid sulfuric; acest produs era considerat neeconomic şi periculos. Se importa sulf şi se fabrica acid sulfuric lîngă consumatorul principal de produs.
În general, piaţa acidului sulfuric este sensibilă la un număr de factori, ceea ce face ca piaţa să reacţioneze mai puternic decît în cazul îngrăşămintelor chimice. Astfel, la obţinerea acidului sulfuric ca produs industrial (şi nu ca materie primă pentru alte industrii) rezultă şi abur — ca subprodus — şi trebuie găsite posibilităţi de utilizare a acestuia, în scopul reducerii costurilor de fabricaţie.
Pe de altă parte, SO_2 poate fi subprodus din alte ramuri industriale sau procese industriale şi transformat în H_2SO_4 la costuri diferite decît dacă H_2SO_4 se obţine din pirită, direct, sau din sulf.
Transportul acidului sulfuric trebuie să fie ieftin, sigur şi tipic mărfurilor de mare tonaj, valoarea lui de întrebuinţare fiind relativ scăzută. Materialul de construcţie a rezervoarelor de transport este scump (tipuri speciale de oţel inoxidabil) deoarece el se transportă, în general, cu aceleaşi vase cu care se transportă şi acidul fosforic (şi alte produse chimice şi petrochimice).

Tabelul 1

PRODUCŢIA (CONSUMUL) DE COSMETICE ŞI PRODUSE DE IGIENĂ CORPORALĂ ÎN ITALIA ÎN ANUL 1987 ŞI CĂILE DE DISTRIBUŢIE, mrd. LI

Grupa de produse	Desfacerea asigurată prin:			Total vînzări
	farmacii	parfumerii	alte căi	
Produse pentru păr	120	91	646	857
Produse pentru faţă	205,5	447,5	163	816
Produse make-up	14,8	141	50,2	206
Make-up de buzunar	—	36	22	58
Produse pentru ochi	25,5	160	59,5	245
Produse pentru buze	24	94,5	80,5	199
Produse pentru mîini	14	31	81	126
Produse de întreţinere corporală	149,5	250,5	271	671
Produse de curăţire a corpului	85,5	102,5	520	708
Produse pentru gură şi dinţi	86	15	300	401
Produse pentru igiena copiilor	19	1,7	3,3	24
Cosmetice pentru bărbierit	6,5	163	176,5	346
Parfumuri	4,5	700	124,5	829
Cadouri pentru femei	2	42	7	51
Produse pentru higienă intimă	47	3	32	82
Total 1	804	2 279	2 536	2 619
Alte tipuri de vînzări (reţea):				
— în saloanele de cosmetică				222
— în frizerii şi coafuri				190
Total 2				425
Total general				6 456

Tabelul 2

EVOLUȚII ÎN PRODUCȚIA, CONSUMUL, EXPORTUL ȘI IMPORTUL MASELOR PLASTICE DIN R. F. GERMANIA, ÎN PERIOADA 1986—1987, mil DM

	Cantități, t, în anii:			Valori, mil DM, în anii:		
	1986	1987	%	1986	1987	%
Producție						
Condensate	2 466 777	2 665 307	8,0	10 238,7	10 311,3	0,7
Polimerizate	5 199 707	5 554 287	6,8	12 621,2	13 274,3	5,2
Celulozice	173 332	172 619	−0,6	1 800,9	1 858,5	3,2
Total 1	7 839 806	8 392 213	7,0	24 660,9	25 440,9	3,2
Vînzări (consum intern)						
Condensate	2 072 017	2 259 253	9,0	8 600,2	8 740,4	1,6
Polimerizate	4 609 620	4 917 629	6,7	11 188,9	11 752,7	5,0
Celulozice	111 614	113 239	1,5	1 159,7	1 219,2	5,1
Total 2	6 793 251	7 290 121	7,3	20 948,9	21 712,2	3,6
Export						
Condensate	849 667	911 030	7,2	2 713,9	3 759,0	1,2
Polimerizate	2 622 494	2 897 589	10,5	6 238,9	8 736,2	8,0
Celulozice	84 751	88 201	4,1	669,1	647,4	−3,3
Alte tipuri	12 154	10 942	−10,0	172,4	171,0	−0,8
Total 3	3 569 066	3 907 762	9,5	10 794,3	11 318,6	4,8
Import						
Condensate	530 830	548 547	2,6	2 359,5	2 289,9	−2,9
Polimerizate	2 207 613	2 300 127	4,2	4 350,1	4 015,2	6,1
Celulozice	38 845	38 795	−0,1	285,9	253,4	−4,7
Alte tipuri	16 721	16 683	−0,2	157,2	153,7	−2,3
Total 4	2 798 009	2 904 252	3,8	7 132,7	7 312,2	2,5

Tabelul 3

CONSUMUL DE ACID SULFURIC, ÎN PRINCIPALELE ZONE ALE LUMII, ÎN ANUL 1980

— mii t acid sulfuric —

Zona	Europa de vest	Europa de est	America de Nord	Asia	Total
Europa de vest	1 559,4	192,5	33,2	62,8	1 848,4
Europa de est	6,6	230,4	—	—	237
Africa	136,1	—	55,4	60,6	252,1
America de Nord	5,2	—	340,6	—	345,9
America Centrală	18,1	—	170,6	—	125,7
America de Sud	41,2	—	68,9	64,2	174,3
Asia	6,4	15,2	5,0	102,6	129,3
Oceania	—	—	0,2	10,9	11,1
Total	1 773,0	438,1	611,3	301,2	3 123,7

Tabelul 4

COMERȚUL ZONAL CU ACID SULFURIC ÎN ANUL 1986, MII t H_2SO_4

	Europa de vest	Europa de est	Africa	America de Nord	Asia	Total
Europa de vest	1 952,3	16,4	21,0	0,2	59,3	2 052,3
Europa de est	6,7	284,3	—	—	—	291,0
Africa	41,6	—	—	1,7	32,0	75,3
America de Nord	197,2	—	—	718,9	18,0	934,1
America Centrală	8,7	—	—	32,2	—	42,0
America de Sud	235,0	—	—	6,7	—	241,7
Asia	1,5	1,5	—	—	397,0	400,0

În dinamica fluxului de acid sulfuric pe piaţa mondială (tabelul 4), pot fi semnificative schimbări relativ dese ale poziţiei ţărilor importatoare şi exportatoare. Dacă în anii '70, ţări ca Peru, Spania şi Turcia erau importatoare de acid sulfuric, după anul 1980, ele şi-au echilibrat balanţa de consum sau au devenit ţări exportatoare.
În acelaşi timp, exportatori însemnaţi precum Grecia, Polonia, Marea Britanie şi S.U.A. nu mai sînt astăzi competitivi în domeniu, exportul lor a scăzut, uneori dramatic (tabelul 4).

Tabelul 4

EXPORTUL DE ACID SULFURIC AL UNOR ŢĂRI, MII t H_2SO_4

Ţara	1980	1986
R. F. Germania	749	736
Canada	324	702
Japonia	301	506
Spania	17	482
Norvegia	132	257
Franţa	145	211
Olanda	143	193
U.R.S.S.	63	149
Suedia	15	139
Belgia/Luxemburg	167	130
Italia	82	111
Polonia	286	110
Anglia	96	97
S.U.A.	288	59
Grecia	100	—
Total mondial	3 124	4 036

Pentru viitor, se prevede creşterea importanţei comerţului mondial cu acid sulfuric.

Sulphur, nr. 195, mart.-apr. 1988, p. 20.

G.M.

Evoluţii în industria naftalinei

Excedentul regional de naftalină este urmarea utilizării *p*-xilenului în locul naftallinei la fabricarea anhidridei ftalice. Existenţa surplusului de naftalină a dus la erodarea preţului acesteia. Au apărut, în schimb, alte domenii de utilizare a naftalinei. În unele din aceste aplicaţii, noi, calitatea naftalinei a devenit foarte importantă, ceea ce a făcut ca multe firme să obţină naftalina din petrol în loc de gudroane de cărbune. În Europa, aproximativ 60 mil. livre naftalină se găsesc în stoc, situaţie care se apreciază că nu poate fi ameliorată uşor.
În Japonia şi S.U.A., situaţia este oarecum diferită; în aceste ţări industria naftalinei este operată la o capacitate de 75—100%, comparativ cu 60% în Europa Occidentală, această situaţie regională diferită poate constitui motiv de raţionalizare şi consolidare a poziţiei firmelor producătoare de naftalină.
În mod obişnuit, cea mai mare parte din producţia de naftalină se obţine din grudonul de cărbune. În S.U.A., capacitatea de producţie pentru naftalină este de 340 mil. lb/an, din care 250 mil. lb provin din prelucrarea gudroanelor de cărbune, iar restul de 85 mil. lb se obţin din ţiţei.
Europa Occidentală şi Japonia au, fiecare, capacităţi instalate de 600 mil. lb/an, respectiv, 405 mil. lb/an, ambele zone prelucrînd gudroanele din rafinăriile de ţiţei. Recent, s-au luat în considerare limitarea disponibilului de gudron de cărbune şi reducerea costului ţiţeiului, anumite firme orientîndu-se spre obţinerea naftalinei din ţiţei, sursă care asigură şi o calitate mai ridicată a naftalinei decît în cazul prelucrării gudroanelor, putîndu-se obţine preţuri mai mari pe piaţă.
Dintre utilizările mai recente ale naftalinei, se menţionează obţinerea unor intermediari pentru sinteza insecticidelor, tananţi sintetici, repelanţi în agricultură, agenţi activi de suprafaţă. Şi mai recent, noi utilizări ale naftalinei se referă la obţinerea de derivaţi pentru supraplastifianţi ai cimentului, solvenţi fără carbon pentru hîrtie, monomeri pentru materiale plastice poliesterice.

Hydrocarbon Processing, **67**, apr. 1988, nr. 4, p. 15.

G.M.

Creşterea consumului de materiale plastice în S.U.A., pînă în anul 1992

Necesarul de răşini sintetice va creşte cu 4,3% pînă în anul 1992, ajungînd la circa 50 mrd. pounds, din care 82% vor fi materiale plastice. Această apreciere se regăseşte în raportul „Thermoplastics-Year 2000", întocmit de Fredonia Group din Cleveland-Ohio.
Noile utilizări, îmbunătăţirea calităţii, noile perfecţionări în domeniul prelucrării şi sintezei stau la baza acestei creşteri a cererii.
Ca structură, va continua să domine clasa poliolefinelor. De exemplu, la nivelul anului 1992, PEî.d. va ajunge la 9 mrd. pounds, iar PP la 6,8 mrd. pound. Alte creşteri sînt prevăzute la polistiren şi materialele compozite destinate consumului intern.
Studiul conchide că LLDPE va continua să domine piaţa foliilor suflate (cu destinaţie — obţinerea ambalajelor) şi a produselor injectate, date fiind proprietăţile sale mecanice superioare, ce permit economisirea unor cantităţi importante de polimer.
Cererea de PEî.d. va fi stimulată de necesarul, din ce în ce mai mare, de polimeri pentru prelucrarea prin suflare şi de reducere a costurilor de fabricaţie.
Polimerii de inginerie (compozite) vor fi cel mai mult solicitaţi datorită capacităţii lor de a înlocui metalele în diverse utilizări, dar ponderea lor în totalul consumului de polimeri nu va reprezenta decît mai puţin de 4% din totalul cererii de materiale termoplastice.
Poliesterii termoplastici au cel mai mare potenţial de dezvoltare dintre toate răşinile luate în studiu, îndeosebi polietilentereftalatul (PET), datorită avantajelor de cost, performanţelor calitative şi prelucrabilităţii uşoare.
Răşinile de tipul ABS vor cunoaşte o nouă dinamică a cererii, bazată pe dezvoltarea unor tipuri noi de polimeri şi pe un preţ situat sub cel al celor mai mulţi polimeri termoplastici.
Ambalajele rămîn cea mai mare piaţă a polimerilor termoplastici, spre anul 1992 (tabelul 1).

Tabelul 1

CEREREA DE POLIMERI TERMOPLASTICI, PÎNĂ ÎN ANUL 1992 ÎN S.U.A., ÎN mil. POUNDS

	1987	1992	2000
Produsul naţional, mrd. dolari	3 808	4 290	5 480
Lb polimeri/1 000 dol.	10,6	11,8	12,1
Total polimeri termoplastici			
— poliolefine	20 566	25 700	34 310
— PVC	7 607	8 200	12 200
— polistiren	4 747	5 600	7 000
— tehnopolimeri	1 364	1 900	3 050
— alte termoplaste	5 920	7 200	9 500
Domenii de utilizare			
— ambalaje	14 795	18 836	26 037
— construcţii	7 693	9 303	12 238
— locuinţe	4 011	4 619	5 664
— bunuri de consum	3 283	3 815	4 726
— industrie	2 327	2 837	3 544
— transport	1 202	1 494	2 058
— agricultură	659	780	920
— alte domenii	6 248	7 936	10 913

Atît pe baza reducerii costurilor de fabricaţie şi de prelucrare cu o rată mai mare decît creşterea preţului produselor, cît şi pe seama perfecţionărilor previzibile ale procesului de prelucrare, vor fi găsite noi domenii de utilizare a ambalajelor polimerice pentru alimente, băuturi, sucuri etc. Şi ambalajele nealimentare (pentru produse cosmetice, farmaceutice etc.) vor cunoaşte o oarecare dinamică a necesarului; o creştere mai substanţială, însă, se aşteaptă a avea loc în domeniul materialelor de construcţie, unde se apreciază greutatea redusă a maselor plastice şi performanţele raportate la preţ. Utilizarea materialelor plastice în industrie va fi susţinută de eforturile continue de modernizare a infrastructurii existente şi mai ales a schimbării echipamentelor de automatizare a controlului proceselor de fabricaţie.
Agricultura va reprezenta un cîmp larg pentru introducerea polimerilor, mai ales sub formă de conducte şi folii.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 4, apr. 1988, p. 17.

G.M.

Dinamica cererii de aparate de măsură şi control pînă în anul 1990

Piaţa mondială a aparatelor de măsură şi control reprezintă mai mult de 41 mrd. dolari, însumaţi în perioada 1986—1990. Această apreciere aparţine specialiştilor firmei DMCW Associates din Mesila Park-California, S.U.A.
Vînzările anuale au fost de aproximativ 7,2 mrd. dolari, în anul 1986, şi se prevede că vor creşte cu un ritm mediu anual de 5%, pentru a atinge volumul de 8,8 mrd. dol. în anul 1990.
Preţul de vînzare va creşte cu 1,9%/an, el fiind supus presiunii de reducere din cauza competiţiei dintre producătorii mondiali de echipamente; în aceeaşi perioadă, piaţa va cunoaşte o creştere de 7%, anual, între 1986—1990, a volumului de aparatură comercializată.
În studiul efectuat de firmă, valoarea produselor de pe piaţă cuprinde o listă de produse constitutive, dintre cele mai importante produse, selectate după criteriile utilizării finale, inclusiv părţi de echipament şi servicii. Serviciile vor creşte, ca valoare, de 3 ori în viitor, faţă de valorile anterioare.
Pe piaţa echipamentelor de măsură şi control, locurile 1 şi 2 vor fi menţinute de ţările din nordul Americii şi de Europa Occidentală; împreună, cele două zone vor reprezenta 75% din totalul echipamentelor comercializate pe piaţa mondială. Zona Asia / Pacific—dominată de Japonia, contribuie la totalul mondial cu 19% din volumul producţiei. Ţările industrializate, împreună, vor cunoaşte o pondere de 87% a totalului valorii echipamentelor în anul 1990, din care 3/4 va fi asigurat de 8 ţări, şi îndeosebi de R. F. Germania, Anglia, Franţa, Canada, S.U.A., Japonia.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. apr. 1988, 4, p. 19.

G.M.

50 de ani de la apariţia Nylonului şi Perlonului

Se împlinesc 50 de ani de la apariţia fibrelor sintetice poliamidice; anume PA 6 şi PA 66. De atunci, evoluţia producţiei nu s-a oprit, ajungîndu-se să se producă 3,7 mil. t/an în anul 1987, din care 50% se obţin sub formă de fibre sintetice.
În anul 1935, Carothers, chimist la firma DuPont din S.U.A. a sintetizat PA 66 (Nylon) din hexametilendiamină şi acid adipic pe care l-a prelucrat sub formă de filamente.
În luna octombrie 1938, la DuPont apărea Nylonul sub formă de fibre sintetice, iar un an mai tîrziu, începea producţia industrială la instalaţiile din localitatea Seaford-Delaware. Aceste instalaţii necesitaseră cheltuieli de 27 mil. dolari.
Odată cu diversificarea largă a utilizărilor, s-au perfecţionat şi tehnicile de prelucrare, filarea fiind urmată de procedeul de prelucrare prin injecţie, necesar producerii pieselor de toate dimensiunile, regăsite în industria construcţiilor de maşini (industria automobilelor), electrotehnică, electronică, ambalaje, obiecte de larg consum. Astăzi, Nylonul a ajuns la 15 tipuri calitative, cunoscute pe tot globul pămîntesc. Ultimul sortiment de PA cunoscut în laboratoarele de cercetări şi oferit pe piaţă este poliamida aromatică (Aramida) care se prelucrează tot sub formă de fibre sintetice.
La sfîrşitul anului 1938, Schlack, în laboratorul Aceta GmbH aparţinînd firmei I. G. Farbenindustrie AG şi firmei Vereinigte Glazstoff-Fabriken AG a polimerizat ε — caprolactama, apărînd astfel PA 6 sau Perlonul, produs industrializat în anul 1939 în instalaţiile amplasate în oraşele Berlin, Wolfen şi Premnitz, iar prelucrarea PA 6 s-a realizat în zona Warte. Producţia de Perlon a continuat şi în timpul războiului, fibrele poliamidice fiind apreciate şi în echipamentul militar (paraşute rezistente la solicitări, de exemplu).
După război, pe baza licenţei I. G. Farbenindustrie, în anul 1950, s-a construit o fabrică de Perlon în localitatea Oberbruch, cu capacitate de 80 mii t/an. În anul 1986, R. F. Germania producea 199 000 t/an fibre poliamidice anual.
Astăzi, PA 6 se produce la un volum total de circa 2 mil t. în aproape 100 ţări; în Europa, producătorul numărul 1 este firma din R. F. Germania, BASF.

Chemische Industrie, nr. 4, 1988, p. 38.

G.M.

Complex petrochimic nou în U.R.S.S.

S-a anunţat că firmele Occidental Petroleum din S.U.A. şi Montedison din Italia au semnat un contract cu firme din U.R.S.S. pentru realizarea unui complex petrochimic în valoare de 6 mrd. dolari. Materia primă pe care se bazează această colaborare va fi constituită din hidrocarburi naturale, provenite din zăcămîntul din zona Tenghiz din Marea Caspică. Alte două firme Enichem din Italia şi Marubeni din Japonia participă, de asemenea, la această construcţie. Cele 4 firme străine vor investi fiecare cît 750 mil. dolari, iar U.R.S.S. va investi 3 mrd. dolari.
Realizarea Complexului petrochimic Tenghiz-3 face parte dintr-un proiect pe termen lung, de creştere a producţiei de ţiţei din zăcămîntul de la Tenghiz, care trebuie să ajungă la 30 mil. t/an pînă în anul 1995.
Complexul va cuprinde două instalaţii de cracare catalitică, una alimentată cu etan şi cealaltă cu hidrocarburi uşoare. Produsele se ce obţin anual vor fi, cel puţin jumătate din ele, exportate în ţările occidentale, şi vor include: 400 000 t polipropilenă, 600 000 t polietilenă, peste 1 mil. t sulf etc. Conform aprecierii specialiştilor sovietici, complexul va permite recuperarea a circa 2,5 mil. t/an sulf, provenit din compoziţia gazelor naturale. Firma Occidental se va ocupa de fluxul sulfului, Montedison de cel al polipropilenei şi Enichem de sinteza polietilenei. Complexul este proiectat să intre în producţie în anul 1992.

Sulphur, nr. 126, mai-iun. 1988, p. 13

G.M.

Colaborarea italiano-maghiară pentru fabricarea polistirenului în R. P. Ungară

Colaborarea dintre rafinăria de petrol „Dunai Kőolajipari Vállalat" amplasată pe Dunăre în localitatea Szazhalombatta şi firma italiană „Montedison SpA" — filială a grupului Montedison s-a concretizat în înfiinţarea firmei Dunamont Polystyrol Producing Public Ltd. Co., destinată fabricării polistirenului.
Instalaţia ce urmează a fi construită în Ungaria, în localitatea Szazhalombatta, va avea capacitatea de sinteză de 65 000 t/an şi urmează să intre în funcţiune în anul 1991. Costul total al investiţiilor va atinge 73 mil. dolari. Capitalul iniţial al firmei nou înfiinţate este de 3,6 mrd.F, din care partenerii străini deţin 35%, restul de 65% se împarte între Budapest Bank Ltd., firmele de comerţ exterior maghiare Chemolimpex, Chemokomplex, Foreign Trade Bank Ltd. şi International Financial Corp. — un consorţiu internaţional. Acest consorţiu a asigurat şi creditul de 29,9 mil. dolari, necesar realizării instalaţiei.

Europa Chemie, 18, nr. 7, 1988, p. 315.

G.M.

• tehnico-științifice

Reducerea emisiilor de NO_x din efluenții reziduali ai instalațiilor de acid azotic

Deoarece există prevederea expresă a reducerii concentrației NO_x pînă la 100 p.p.m. (și sub această normă), catalizatorul este dispus în trei straturi, pentru respectarea limitei noxei. Amoniacul se injectează sub fiecare strat de catalizator. Conversia maximă a NH_3 se atinge în momentul în care debitul de amoniac are valori diferite în fiecare din cele trei straturi de catalizator: aproximativ 70% din întreaga cantitate de amoniac se injectează în primul strat, 20% în cel de-al doilea și 10% în cel de-al treilea.

– ESPINDESA. Temperatura cu care gazul de purjă este introdus în reactorul de reducere catalitică este importantă și depinde de originea gazului: acesta poate proveni direct din instalația industrială, sau este trecut printr-o turbină de recuperarea energiei, caz în care temperatura poate varia între 200–500°C.

Ca alternativă la preîncălzirea gazelor, firma ESPINDESA – Spania oferă mai multe tipuri de catalizatori care, dispuși într-o anumită schemă tehnologică, permit reducerea NO_x la temperaturi diferite ale gazului ce urmează a fi tratat.

Dacă temperatura gazului de purjă nu coincide perfect cu cea prescrisă pentru operarea unui anumit tip de catalizator, poate fi folosit un schimbător de căldură de mici dimensiuni amplasat amonte de reactor. Cei mai mulți catalizatori utilizați sînt depuși pe un suport de α-alumină, în compoziția lor găsindu-se oxizi ai metalelor prețioase. Trebuie ținut seama de faptul că temperaturile ridicate și metalele nobile implicate în proces cresc costurile de operare.

– Rhône Poulenc. În acest procedeu, catalizatorul folosit (de tip DN 110) este activ, chiar la temperaturi de operare scăzute, de ordinul a 180°C ceea ce permite conducerea reacției astfel încît să nu se formeze sărurile de amoniu. Nu este necesară căldură suplimentară pentru încălzirea gazului de purjă înaintea tratării acestuia. Un singur pat de catalizator este folosit, în mod obișnuit, în această variantă tehnologică. Reactorul se amplasează în amonte de turbina de gaz de recuperare a energiei. Catalizatorul conține 10% V_2O_5, depus pe alumină activă ce are granulația de 3 mm.

– Alte procedee. Diferite firme oferă procese catalitice selective pentru tratarea gazului de purjă din instalațiile de acid azotic. Mitsubishi Chemical Industries de exemplu, a elaborat un procedeu de reducere catalitică, ce lucrează la temperatura de 400–500°C și la presiuni ridicate. Catalizatorul, denumit „DNCat" se poate folosi în instalațiile convenționale, prin amplasarea reactorului dintre schimbătorul de căldură și turbina de recuperare a energiei. Nissan Engineering oferă, de asemenea, o schemă de cataliză selectivă care operează la temperatura de 300–450°C și la un raport molar NH_3/NO_x de 1,0–1,2 și la viteza efluenților gazoși de 3 000–10 000 l/h.

În varianta Weatherby Inc., temperatura de operare este de 250–310°C catalizatorul conținînd metale nobile.

Indicații de cost

Economia fiecărui proces este influențată considerabil de aplicațiile specifice. De exemplu, necesarul de capital și costurile de operare pentru procedeul de extindere a absorbției, a catalizei selective și neselective au fost evaluate, în scopul comparației, de către firma DSM Meststoffen (tabelul 1). Din datele tabelului 1 rezultă că procedeul SCR (reducere catalitică selectivă) este cel mai avantajos. Pe de altă parte, dacă prețul amoniacului este mare, procedeul SCR nu mai poate fi justificat economic decît dacă concentrația în NO_x a gazului de tratat se găsește situată sub 1 500 p.p.m., optimul fiind cuprins între 500–700 p.p.m.

Tabelul 1

EVALUAREA COSTURILOR DE REDUCERE A NOx PRIN PROCEDEE DIFERITE, ÎN INSTALAȚIILE FIRMEI DSM MESTOFFEN, mil. DFL

Procedeul	Investiții	Costuri variabile
Extinderea absorbției	10,1	1,4
Reducerea catalitică, neselectivă, cu amoniac	7,5	2,0
Reducerea catalitică selectivă cu amoniac (SCR)	5,7	1,1

Pe baza informațiilor primite de la licențiatori, capitalul necesar investițiilor pentru o instalație tip SCR, care tratează gaze ce conțin 1 000 p.p.m. NO_x (și care trebuie tratate pînă la sub 200 p.p.m.), la o capacitate a instalației de purjare de 1 000 t/zi 100% HNO_3, instalație amplasată în Europa Occidentală sau U.S. Gulf, ajunge la 0,85–2,05 mil. dol., prețul amoniacului fiind luat în considerare la 0,4–1,0 dol./t. Procedeul de tratare a gazelor nocive prin absorbția alcalină va fi, în mod normal, selectat cînd costurile corespunzătoare tratării subproduselor (nitrit de sodiu) sînt scăzute. Procedeele de absorbție necesită investiții ridicate, dar prezintă avantajul că NO_x se transformă direct în NO_3^-.

Costurile de producție în cazul procedeului SCR depind de prețul amoniacului și acidului azotic: SCR este economic cînd amoniacul este ieftin. În cazul unui procedeu ce funcționează prin absorbție și care permite reducerea concentrației de NO_x de la 1 000 la 200 p.p.m., într-o instalație cu capacitatea de 1 000 t/zi HNO_3 100%, costul operației de tratare este de 1,3 dol./t de HNO_3, necesarul de investiții, în acest caz, ajungînd la 3,2 mil. dolari.

Nitrogen, nr. 171, ian.-febr. 1988, p. 25.

G.M.

Recuperarea sulfului din procesele de fabricare a caprolactamei

Înviorarea economiei țărilor din nordul Americii și Europa Occidentală este pusă și în legătură cu evoluțiile din industria automobilelor și a construcțiilor de mașini. A crescut interesul pentru produsele macromoleculare și, în special, pentru PA 6. Ca urmare, cererea pentru caprolactamă – folosită la sinteza PA 6 (Nylon 6) a cunoscut o creștere continuă ce s-a reflectat și în prețul caprolactamei care a ajuns la 1 950 dol./t, în anul 1987, față de 1 400 dol./t, în anul 1986. Acest lucru a determinat producătorii să opereze instalațiile la capacitatea de producție. Au fost cazuri, mai ales în țările din nordul continentului american, cînd instalațiile s-au operat la peste 100% din capacitate, prin rezolvarea locurilor înguste din proces. Au fost, de asemenea reactivate uzinele ce se găseau în conservare.

Nu au fost evidențiate investiții noi spre capacități suplimentare de caprolactamă, deoarece investitorii din nordul Americii nu consideră conjunctura actuală ca avînd o perspectivă îndelungată, iar în Europa Occidentală, surplusul de capacitate asigură, în perspectivă, necesarul sporit de PA 6. Se are în vedere și modernizarea instalațiilor: firma DSM, de exemplu, investește 65 mil. dol. pentru

modernizarea instalaţiei de caprolactamă din zona Geben, instalaţie ce are capacitatea de producţie de 400 000 t/an. Capacităţi noi de producţie pentru caprolactamă sînt programate a se realiza în ţări din America Latină şi Asia, ca de exemplu:

— Mexic, localitatea Coatzacoalcoa, 100 000 t/an;

— Argentina, localitatea Ensenada, capacitatea de 38 000 t/an;

— India, localitatea Meanwhili, capacitatea de 50 000 t/an şi 80 000 t/an în localitatea Udyagamandal;

— Taiwan, Formosa, 100 000 t/an;

— Coreea de Sud, localitatea Hankook, 60 000 t/an.

Cea mai mare parte din capacitatea mondială de caprolactamă se găseşte situată într-un număr mic de ţări, iar aproximativ 75% din capacitatea mondială de producţie aparţine cîtorva companii din nordul Americii şi Europei Occidentale, ca de pildă: Allied Corporation, Badische Corporation and Nipro (DSM), în S.U.A.; Bayer în R.F. Germania şi Belgia, DSM în Olanda, Montedison şi Societa Chimica Duana în Italia. Creşterea producţiei de caprolactamă nu se poate face fără creşterea producţiei de acid sulfuric. Este adevărat că volumul acidului sulfuric ce intervine ca intermediar în fabricaţia caprolactamei nu este foarte important. De exemplu, în anul 1986, Europa Occidentală a consumat aproximatix 2 mil. t H_2SO_4, reprezentînd 8% din totalul producţiei de acid sulfuric. În S.U.A., se consumă şi mai puţin: 1,0—1,3 mil. t/an H_2SO_4 sau, astfel spus, 3% din toalul producţiei. În procesul de fabricare a caprolactamei, acidul sulfuric este folosit drept catalizator, iar sulful — ca valoare — se recuperează sub formă de coprodus — sulfat de amoniu.

Conform procedeului tehnologic convenţional, la 1 t caprolactamă se obţin 3—4 t sulfat de amoniu. Perfecţionările recente în domeniul tehnologiilor caprolactamei, făcute de firmele BASF, DSM şi Inventa au redus cantitatea de sulfat de amoniu ce rezultă din procesele de fabricaţie.

Piaţa sulfatului de amoniu. Sînt trei surse de sulfat de amoniu pe piaţă: cel provenit din sinteză, ca atare, care acoperă 47% din totalul capacităţii şi care predomină pe piaţa ţărilor în curs de dezvoltare. Coprodusul sulfat de amoniu reprezintă 33% din total şi este localizat în Europa Occidentală, Europa de est, Asia şi America de Nord. Diferenţa (circa 20%) este acoperită de subprodusul sulfat de amoniu provenit din siderurgia ţărilor din Europa Occidentală şi nordul Americii.

Capacitatea totală de sulfat de amoniu provenit din cele 3 surse, împreună, este de 5,74 mil. t/an ca N, repartizat astfel:

— 22% în Europa de est;
— 21% în Europa Occidentală;
— 12% în America de Nord;
— 32% în Asia;
— 13% în alte zone geografice.

Există, bineînţeles, unele variaţii în volumul producţiei regionale şi pe pieţele zonale ale sulfatului de amoniu-coprodus. În Europa Occidentală, capacitatea de producţie pentru sulfatul de amoniu a ajuns la 650 000 t/an ca N, în anul 1985/1986, reprezentînd 53% din totalul producţiei. Europa de est are o capacitate de producţie de sulfat de amoniu-coprodus de 631 000 t/an ca N. În America de Nord, capacitatea de sulfat de amoniu-coprodus este de 260 000 t/an ca N, sau 37% din totalul capacităţii mondiale; în Asia capacitatea este de 325 000 t/an ca N, sau 18% din total. În ultimii ani, totalul consumului de sulfat de amoniu pe piaţa mondială a rămas constant, la 2,9 mil. t N, stabilitate ce se explică prin următoarele:

— cea mai mare parte din cantitatea de sulfat de amoniu de pe piaţa mondială apare ca subprodus de fabricaţie, fiind, în consecinţă, un produs ieftin;

— sulfatul de amoniu este preferat, ca substanţă fertilizantă, în climatul tropical, el nefiind higroscopic;

— sulfatul de amoniu constituie şi sursă de sulf pentru solurile deficitare în acest element.

În timp ce consumul de sulfat de amoniu a rămas constant în ultimii ani, raportat la totalul îngrăşămintelor cu azot, ponderea lui a scăzut: în anul 1976/1977, sulfatul de amoniu reprezenta 6,2% din consumul mondial de îngrăşăminte chimice cu azot, iar trei ani mai tîrziu, acesta scăzuse la 4,2%.

În anul 1985/1986, consumul total mondial s-a ridicat la 2,97 mil. t ca N. Cel mai mare consumator de sulfat de amoniu din lume este Asia: în 1986 a consumat 776 000 t ca N, din care 117 000 t ca N a fost importat. Ţările Europei de răsărit au consumat 761 000 t ca N, aproape toată cantitatea fiind produsă în zonă.

Consumul de sulfat de amoniu din America Latină totalizează 699 000 t/an ca N, din care 378 000 t se procură din import. În Africa, consumul total reprezintă 149 000 t/an ca N, din care 78% se importă. Europa Occidentală importă, uneori, cantităţi relativ mici de sulfat de amoniu ca, de exemplu, 61 000 t, faţă de consumul său care a fost, în aceeaşi perioadă, de 379 000 t/an ca N.

America de Nord, importă numai 27 000 t la un consum anual de 148 000 t ca N.

Cel mai mare exportator de sulfat de amoniu este Europa de răsărit, cu 249 000 t/an ca N, urmată de Europa Occidentală cu 239 000 t şi America de Nord cu 205 000 t/an ca N. Ţările din Asia, împreună, exportă 28 000 t/an ca N.

Sulphur, nr. 149, ian.-febr. 1988, p. 20.

G.M.

Modernizarea unei instalaţii de îngrăşăminte chimice tip NPK (15:15:15)

Recent, a fost modernizată faza de acidulare din instalaţia de îngrăşăminte chimice NPK aparţinînd firmei Rashtriya Chemicals & Fertilizer Ltd. al cărei complex industrial este amplasat lîngă Bombay.

Vechiul sistem avea 17 reactoare de acidulare, noul sistem are numai 3 reactoare şi cuprinde şi măsurile necesare protecţiei mediului înconjurător şi controlul fabricaţiei cu sisteme moderne. Instalaţia din complexul industrial a fost proiectată iniţial pentru a produce 1 000 t/zi NPK tip 15:15:15, procedeul fiind bazat pe nitrofosfat. Instalaţia a fost construită astfel că secţia de reacţie avea două fluxuri separate, cu 17 reactoare înseriate. Acidul azotic şi roca fosfatică au fost alimentate în reactorul nr. 1; amoniacul în reactoarele 4 şi 14, DAP în reactorul 4, iar KCl în reactorul 15. Şlamul ce părăseşte reactorul final are un conţinut în umiditate de aproximativ 16%, fiind granulat în 6 utilaje tip Spheroxiders, prevăzute cu arzătoare de gaz. Fiecare linie de granulare are elevator propriu, sită şi dezaglomerator (crusher) proprii ca şi un conveior cu reciclu.

Pentru îmbunătăţirea capacităţii de producţie, calitatea acesteia şi măsurile de control al poluării, s-a modernizat instalaţia, pe baza procedeului Kemira, folosindu-se aparatură modernă. Partea mecanică a instalaţiei a fost terminată în luna februarie 1987, iar întreaga instalaţie a intrat în funcţiune în aprilie 1987. În cazul sistemului Kemira, sistemul de reacţie a fost schimbat complet; în locul a 17 reactoare utilizate în instalaţia veche, noua instalaţie recurge numai la 3 reactoare. În primul reactor, are loc reacţia dintre roca fosfatică şi acidul azotic. DAP se introduce în cel de-al doilea reactor. Amonizarea se realizează progresiv, în două etape, în cel de-al doilea şi al treilea reactor.

În reactorul 2, *p*H-ul creşte la 3,0—3,5, iar în cel de-al treilea la 5,5—6,0; KCl se adaugă în cel de-al treilea reactor. Şlamul curge gravitaţional din primul în cel de-al doilea reactor şi apoi în următorul, prin canale de preaplin.

Conţinutul de umiditate în masa finală de reacţie este de 12—14%, iar temperatura de operare de 120°C.

Reducerea gradului de poluare se face prin extinderea sistemului de spălare a gazelor de reacţie printr-un scruber nou. Sistemul Spheroxider a dus la extinderea capacităţii de producţie de la 200 t/zi la 375 t/zi. Realizarea unui cuptor de tip închis a dus la mărirea eficienţei arderii combustibililor folosiţi în scopuri tehnologice.

Aparatura de măsură. Aparatele de măsură şi control de factură modernă, electronice, au fost introduse în locul celor vechi care erau, cele mai multe, de tip pneumatic. Au fost folosite

transmitere electronice şi sisteme digitale tip DDC (Distributed Digital Control); organele de execuţie sînt pneumatice. Modulele de control se referă la măsurarea nivelului în silozuri, controlul *p*H-ului, controlul sistemului de combustie, măsurarea nivelului masei de reacţie (şlamului) din rezervor.

– Sistemul DDC. Acesta a fost livrat de firma Toshiba-Japonia fiind cunoscut sub tipologia de TOS DC-246. Funcţionarea lui poate avea loc în condiţii de praf, specifice instalaţiei de fabricare a NPK. Acest tip de aparatură a fost verificată în exploatare şi a funcţionat foarte bine. Camera de comandă este închisă şi protejată împotriva prafului. Există 40 de bucle de reglare şi 170 de puncte de indicare. Sistemul este alimentat cu curent de 4–20 μA, intrări de tip RTD şi comenzi digitale. Hardware-ul constă din două staţii de control al procesului şi o staţie de operare. Aceasta din urmă are două diplay-uri video, unde pot fi obţinute toate informaţiile despre funcţionarea instalaţiei, inclusiv vederi generale de grup pe display, puncte de diplay etc. Sistemul are un dispozitiv de copiere a informaţiilor, o înregistrare inseriată şi o înregistrare digitală. Sistemul generează rapoarte la 8 şi 24 h. La sistemul digital de control, este cuplat un calculator şi microprocesor, care asigură capacitatea de control a sistemului şi înregistrează şi istoricul tuturor opririlor tehnologice.

Sistemul DDC asigură o foarte mare flexibilitate a operării procesului, fiecare modificare automată sau manuală este raportată, în final, pe graful procesului. Numărul de puncte asupra cărora se poate acţiona prin sistemul de control este de 2 048. Acest număr include toate variabilele de control, variabilele din afara controlului, mărimile digitale de intrare — ieşire şi variabilele calculate. În funcţionarea display-ului, opt variabile sînt combinate într-un singur grup pentru a uşura operarea: există, astfel, 16 grupe organizate în 16 seturi de mărimi.

Măsurarea nivelului rezervoarelor de materii prime. În prezent, greutatea fiecărui rezervor (vas de alimentare) se face prin poziţionarea acestora pe trei celule de cîntărire, cu transmiterea semnalului rezultat la panoul central.

Sistemul de control al *p*H-ului. Există prevăzute în schema tehnologică trei rezervoare de circulaţie la faza de spălare a gazului şi la faza materiilor prime: *p*H-metrele amplasate la aceste rezervoare ajută la controlul fluxului de acid sulfuric sau de acid fosforic. Semnalul de la *p*H-metre este transmis la sistemul de control DDC; *p*H-metrele au anexat un microprocesor. Mostra de produs de analizat este introdusă prin aspiraţie în celula de măsurare, din care se elimină ulterior, iar circuitul se spală cu apă. Durata întregului ciclu de măsură este de 1 min. Valoarea *p*H-ului se înregistrează şi depozitează în memoria procesorului şi este menţinută pe display pînă la următoarea secvenţă de cîntărire.

Sistemul de control al cuptorului. Vechile cuptoare erau de tip deschis, cele noi sînt de tip închis. Punerea acestora în funcţiune se face automat, cu ajutorul sistemului DDC. Se aprinde, iniţial, facla de veghe, apoi fluxul principal de gaz. Debitul gazului este reglat printr-un ventil solenoidal, iar mărimea flăcării se reglează printr-un scanner, ce funcţionează în UV. Temperatura gazelor la ieşire din focar serveşte la reglajul debitului de gaz de combustie; debitul de aer se reglează în funcţie de raportul faţă de gazul combustibil.

Măsurarea nivelului de şlam din rezervor. Nivelul în cele două rezervoare cu şlam se măsoară cu un radiometru, ce funcţionează cu o sursă de radiaţii γ şi un detector amplasat în partea opusă acestuia. Acest sistem de măsurare a nivelului de şlam a fost produs de firma Endress & Hauser din R. F. Germania. Pentru instalarea acestui aparat, a fost necesară deplasarea axului agitatorului, pentru a face loc celor două dispozitive montate în interiorul recipienţilor.

Eficienţa modernizării. Modernizarea instalaţiei din Complexul de îngrăşăminte chimice prin tehnologia Kemira şi pe baza unei aparaturi de control moderne a adus un număr de beneficii. Odată cu instalarea sistemului DDC în camera de comandă, sistemul de informaţii a fost foarte mult îmbunătăţit, devenind mai eficace. A crescut nivelul calitativ al producţiei, iar productivitatea muncii se ameliorează.

Sistemul de control al *p*H-ului în faza de spălare a gazelor în scruber a redus, în mare măsură, nivelul poluanţilor şi posibilitatea de formare a aerosolilor. Recurgerea la reglarea funcţionării cuptorului de tip închis a redus consumul de gaz combustibil şi a crescut siguranţa în exploatare. Măsurarea nivelului în rezervoarele de şlam evită pierderea de material prin deversare. Cunoaşterea nivelului reactanţilor din rezervoarele de alimentare cu materii prime evită strangulări în proces.

Fertilizer International, nr. 258, febr. 1988, p. 37.

G.M.

Sulf prin biotehnologie

Firma Texas Sulphur Corporation, din Texas, pare să fie prima firmă care a produs sulf prin proces metabolic microbial. În anul 1987, luna octombrie, a fost conceput un program de dezvoltare a procesului microbial de digerare a sulfului din roca cu sulf sau alte materiale ce conţin sulf.

Printr-un contract încheiat cu firma BioMetallics Inc (BMI), din Texas, Sulphur va utiliza tehnica BMI pentru expertiza geomicrobiologică, de colectare, izolare şi cultură a microbilor, în scopul reducerii sulfului. BMI a reuşit să realizeze obiectivele contractului.

Texas Sulphur intenţionează să iniţieze cercetări directe pentru exploatarea minereurilor şi compuşilor cu sulf ca gipsul şi anhidritul care conţin, în mod obişnuit, 18 şi 23%. Firma implicată în proces a identificat mai multe zăcăminte de gips şi anhidridă, a achiziţionat dreptul de proprietate şi negociază cumpărarea, în continuare, de alte terenuri. Amplasarea terenurilor a fost astfel aleasă încît distanţele de transport (pentru materii prime şi produse finite) să fie minime. În aceeaşi măsură, se urmăreşte ca şi costul infrastructurii de fabricaţie să fie redusă.

Concomitent cu abordarea geomicrobiologică de prelucrare a rocilor ce conţin sulf, firma Texas Sulphur a cercetat şi calea de tratare chimică a extragerii sulfului din gips şi anhidrit. Timp de 20 de ani, firma Elcar Chemical Corp. a studiat recuperarea sulfului din gips şi anunţă acum că a reuşit să pună la punct tehnologia corespunzătoare acestui procedeu.

Programul actual al firmei Texas Sulphur îşi propune, în primul rînd, industrializarea procedeului microbiologic, fără a pierde din vedere, ca alternativă, şi calea conversiei chimice.

Sulphur, nr. 195, mart.-apr. 1988, p. 14.

G.M.

Baterii electrice pe bază de sulf

Firma germană Brown Boveri AG din Mannheim şi firma japoneză NGK Insulators Ltd din Nagoya au decis să dezvolte, împreună, baterii de înaltă performanţă, bazate pe sistemul S-Na. Noua firmă ce se va forma din această colaborare se va denumi Newco, va avea baza în Japonia şi va activa în domeniul cercetării-dezvoltării, realizarea industrială a bateriilor rămînînd în sarcina firmelor de bază. Acestea vor putea să-şi continue propriile cercetări şi programe de dezvoltare. Licenţele astfel obţinute vor fi repartizate, în modul următor: BBC va prelua comercializarea licenţelor în ţările din C.E.E., America de Nord în timp ce NGK îşi va menţine dreptul de licenţiere în ţările din Orientul Îndepărtat, înţelegerile de acest fel vor fi valabile timp de 15 ani. Deoarece capacitatea de depozitare a curentului electric este de 4 ori mai mare decît în cazul acumulatorilor pe bază de Pb (raportat la aceeaşi unitate de greutate), bateriile electrice pe bază de sulf devin atractive şi pot înlocui în perspectivă acumulatorii pe bază de Pb la autovehicule. În S.U.A., interesează acest tip de acumulatori, îndeosebi datorită depozitării curentului produs în afara curbei de consum şi contribuţiei la aplatizarea curbei de sarcină. Ca şi acumulatorii pe bază de Pb, cei pe bază de sulf au f.e.m. egală cu 2 V. De reţinut, însă, că acest tip de acumulatori trebuie etanşaţi bine şi menţinuţi la temperatura de 270°C sau chiar la temperaturi mai mari; normal, ei funcţionează la 350°C, electrozii celulei funcţionînd în sulf topit. Cei doi electrozi sînt separaţi printr-un tub subţire de electrolit format din β-alumină. Acest

material are proprietatea unică de a fi permeabil la ionii de sodiu la temperatura de operare. F.e.m. este rezultanta energiei chimice a reacţiei dintre Na şi S, conform reacţiei:

$$2\,Na + xS = Na_2S_x$$

Procesul devine reversibil, prin reîncărcare.

Deoarece operarea bateriilor cu sulf se face la temperaturi ridicate, bateriile trebuie izolate termic în mod eficient dar acest lucru nu este suficient, ele avînd nevoie de un încălzitor electric pentru perioada de pornire. În timpul funcţionării, căldura necesară operării normale este generată de o rezistenţă proprie, internă a bateriei.

Sulphur, nr. 196, mai-iun. 1988, p. 39.

G.M.

Desulfurarea biologică a cărbunelui

Thiobacillus ferrooxidans este un organism care trăieşte, în natură, în condiţii autotrofice, alimentîndu-se cu sulfuri, obţinîndu-şi energie metabolică prin oxidarea sulfului la sulfaţi. A fost iniţial descoperit a fi cauza aciditătii — uneori foarte ridicate — a apelor de drenare din minele de cărbuni sau de minereuri de pirită. Dacă aceste ape ajung în efluenţii de suprafaţă, pun probleme serioase protecţiei mediului înconjurător. Numele acestei bacterii reflectă mecanismul prin care sînt oxidate piritele (sufurile de fier), conţinute ca impurităţi în compoziţia cărbunelui, la sulfiţi de fier care, la rîndul lor, sînt hidrolizaţi la acid sulfuric liber.

Impurităţile piritice contribuie cu aproape 50% la conţinutul total de sulf din cărbune, restul de sulf provine din compuşi anorganici ai sulfului. Aceste impurităţi organice sînt dispersate omogen în structura cărbunelui, fiind imposibil de separat, exclusiv calea chimică, distructivă, în condiţii energice (separare prin lichefierea sau gazeificarea cărbunelui).

Piritele — ca substanţe anorganice — sînt distribuite heterogen în masa cărbunelui şi eliberate prin măcinarea acestuia. În trecut, au fost propuse mai multe tehnici pentru separarea piritelor şi a particulelor de cărbune după mărunţire. Cele mai multe dintre acestea recurg la diferenţele dintre proprietăţile fizice ca, de exemplu, densitatea, proprietăţile magnetice care sînt diferite la pirită faţă de cărbune. Firma Idaho National Engineering Laboratory (INEL) a dezvoltat un procedeu biochimic de purificare a cărbunelui, recurgîndu-se la *Thiobacillus ferrooxidans* care oxidează pirita într-un mediu apos de şlam de cărbune mărunţit. Sulfatul rezultat este trecut în soluţie, prilej cu care se face şi separarea şlamului de apă. Astfel, procesul tehnologic este considerat capabil să îndepărteze 95% din sulful piritic, dar din sulful organic nu reuşeşte să îndepărteze decît circa 50%.

Firma INEL speră să îmbunătăţească performanţele procedeului, prin găsirea sau dezvoltarea unui nou microorganism, care să fie eficace faţă de sulful organic. De reţinut că *Thiobacillus ferrooxidans* este prezent, în mod natural, în cărbune; el devine activ imediat ce cărbunele este mărunţit şi amestecat cu apă.

Sulphur, nr. 196, mai-iun. 1988, p. 37.

G.M.

O nouă grupă de produse: geopolimerii

În iulie 1988, în oraşul francez Compiegne a avut loc manifestarea ştiinţifică „Geopolymer 88", prilej cu care s-au pus în evidenţă realizările laboratoarelor de cercetări din Europa în dezvoltarea a noi clase de polimeri denumită geopolimeri.

Aceştia sînt substanţe macromoleculare lipsite de elemente organice de tipul C,P,N. ci bazate numai pe siliciu şi aluminiu, legăturile specifice macromoleculelor fiind realizate prin intermediul oxigenului (—O—).

Au fost cercetaţi polimeri obţinuţi prin secvenţe succesive de Si şi Al în prezenţa oxigenului. Trecerea de la studiile de laborator la concretizarea industrială nu este simplă, deoarece tehnologia este oarecum diferită faţă de sinteza polimerilor organici pe bază de C. În cazul geopolimerilor, pentru obţinerea monomerilor sînt necesare temperaturi relativ ridicate, procedeul devenind energointensiv, iar polimerii, în consecinţă, scumpi.

Specifice acestei clase de polimeri sînt proprietăţile mecanice, fizice şi chimice, care se apropie de cele ale metalelor ceramice. Din acest motiv, geopolimerii vor fi folosiţi ca aditivi în utilizări ale polimerilor organici, sau chiar ca atare, în înglobarea materialelor toxice şi radioactive, pentru a le proteja mecanic prin conferirea de rezistenţă mecanică. Polimerizarea monomerilor pe bază de Si-Al se face la temperatura de 70°C, în autoclavă, materialul obţinut avînd aspectul betonului şi putîndu-se folosi chiar ca ingredient al betonului convenţional sau ca substanţă specială de betonare. Geoplimerii se fasonează cu matriţe, prin tehnici similare celor folosite în tehnologia prelucrării materialelor plastice convenţionale; matriţele pot fi fabricate din Al. Noile materiale polimerice îşi găsesc utilizări în tehnica automobilelor, aviaţie, ca materiale auxiliare la compoundarea materialelor plastice organice, ca material de construcţii etc. Polimerii metalici prezintă ca principal avantaj, faţă de cei organici, prelucrare mai simplă şi mai ieftină.

NDI Nachrichten, 28/15, iul. 1988, p. 22.

G.M.

Producerea pentaoxidului de azot

In industrie, se utilizează pentru nitrare un reactiv-tradiţional, format dintr-un amestec de acizi azotic şi sulfuric concentrat.

Dezavantajele principale ale acestui sistem sînt instabilitatea unor molecule faţă de condiţiile dure acide şi de oxidare, sensibilitatea unor molecule faţă de apă şi cantitatea mare de reziduuri sub formă de acid rezidual.

O metodă alternativă de nitrare, care poate înlătura aceste dezavantaje, se obţine prin utilizarea pentaoxidului de azot. Acesta este un agent de nitrare mult mai puternic şi faţă de metoda tradiţională, are următoarele avantaje: reacţiile sînt mai puternice şi pot avea loc la temperaturi mai scăzute; deoarece nu se utilizează acid, pot fi nitrate materialele care sînt sensibile la acid; mediul este mult mai temperat, astfel încît nu au loc reacţii secundare oxidante; nu există acid rezidual; reacţia decurge în absenţa apei (se utilizează solvent organic), astfel încît pot fi nitrate şi materiale sensibile la apă. În trecut era dificil să se obţină pentaoxid de azot la scară industrială, deoarece el se descompune uşor la temperatura camerei şi reacţionează cu apa, pentru a forma acidul azotic. În S.U.A. s-a rezolvat această problemă utilizîndu-se o celulă electrolitică cu flux continuu, care este divizată în două printr-o membrană semipermeabilă. Reacţia generală este următoarea:

$$4HNO_3 \rightarrow 2N_2O_5 + 2H_2O.$$

În celulă, pentaoxidul de azot şi apa se formează de o parte şi de cealaltă a membranei semipermeabile şi astfel nu reacţionează. Deoarece pentaoxidul de azot se descompune uşor, celula trebuie să funcţioneze la temperatură scăzută. În prezent, se mai studiază rentabilitatea economică a acestui procedeu.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 31

L.B.

Inhibitor de nitrificare

Una dintre sursele de pierdere a azotaţilor din sol o reprezintă oxidarea compuşilor cu amoniu (nitrificare) cu ajutorul bacteriilor nitrozomonas şi nitrobacter:

$$2NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2NO_2^- H^+ + 2H_2O$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

Societatea Landowner Products of Shropshire din Marea Britanie a pus la punct un inhibitor de nitrificare care se bazează pe dicianamidă [$NH_2C(NH)(NHCN)$] şi care încetineşte activitatea bacterială şi astfel se prelungeşte conversia ionului amoniu la azotat de la cîteva zile la 14 săptămîni. Aceasta scade pierderile de azotaţi în aer prin dizolvarea lor, avantaje ce pot fi folosite pentru scăderea consumului de îngrăşăminte sau creşterea producţiei de cereale. Şi înainte a existat pe piaţă dicianamida, dar ea se putea aplica numai cu îngrăşăminte lichide sau amoniac anhidru. Noul produs se prezintă în formă cristalină şi poate fi aplicat printr-un sistem de împrăştiere a microgranulelor.

Produsul este total biodegradat de bacteria din sol şi nu lasă nici o urmă de reziduu.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 30

L.B.

Enzimele de apărare a plantelor

Un grup de cercetători din CNRS-Strassbourg urmăresc de mai mulţi ani moleculele de apărare produse de tutun în reacţie cu stresul sau cu diverşi agenţi patogeni. S-au făcut cercetări, în special, asupra proteinelor care intervin în apărarea aşa-zis „directă" a plantei, prin opoziţie cu proteinele care joacă un rol de apărare indirectă. Rezultatele au permis pentru prima dată să se determine funcţia biologică exactă a opt dintre noile proteine (în prezent se cunosc 16 proteine) produse de tutun, ca răspuns la o infecţie datorată virusului mozaicului tutunului. Sînt enzime, chitanaze şi glucanaze capabile să atace constituenţii esenţiali ai principalilor agresori ai tutunului, în special polimeri chitinoşi şi glucidici din carapacea insectelor şi din epiderma ciupercilor sau a viermilor nematoizi.

În concluzie, plantele dispun pentru apărare de un veritabil dispozitiv de atac pe bază de enzime, care le fac capabile să degradeze polimerii cu structurile cele mai frecvent întîlnite la predecesorii lor naturali.

În plus, lucrările arată care sînt modificările metabolice locale constatate în zona atacată care sînt la originea generalizării răspunsului de apărare, sau fenomenul de rezistenţă la un agent patogen dat. Astfel, micile fragmente de polimeri provenite prin acţiunea locală a chitinazelor sau glucanazelor sînt la rîndul lor utilizate ca mesageri chimici recunoscuţi de celelalte vegetale şi apţi să declanşeze reacţii în cascadă, care vor amplifica şi vor conduce la o stare de rezistenţă a întregii plante.

Această lucrare lasă să se întrevadă, într-un viitor apropiat, posibilitatea de a utiliza noi strategii de manipulare genetică destinate să mărească rezistenţa vegetalelor la o gamă specială de agenţi patogeni şi astfel să înlocuiască tratamentul fitosanitar chimic.

Informations Chimie nr. 288, nr. 1987, p. 140.

L.B.

Tratarea anaerobă a apelor reziduale

Societatea Schwarting KG Eriskirch, R. F. Germania, a pus la punct un procedeu pentru tratarea anaerobă a apelor reziduale.

Acest tratament este adaptat, în special, la cazul apelor reziduale cu un conţinut mare de poluanţi organici. Produsele biodegradabile sînt convertite într-un gaz bogat în metan, ceea ce face ca acest procedeu să fie producător de energie.

Alte avantaje faţă de degradarea aerobă sînt: producere slabă de nămol şi absenţa mirosurilor urîte.

Procedeul se bazează pe o tratare în două trepte, utilizînd reactoare de hidroliză şi metanizare. În treapta a 2-a sînt temperaturi ceva mai ridicate, aşa că se formează nămoluri care nu prezintă nici un risc sanitar şi astfel se pot trata ape reziduale cu un conţinut mare de solide.

Informations Chimie nr. 289, dec. 1987, p. 70.

L.B.

cooperare-dezvoltare

În Arabia Saudită, societatea italiană Technipetrol va construi la Al Jubail un nou complex de îngrăşăminte.

Investiţia este evaluată la 250 mil. dolari şi complexul va încorpora instalaţii pentru producerea a 1 500 t/zi uree, 1 500 t/zi îngrăşăminte NPK, 1 100 t/zi DAP, 850 t/zi superfosfat triplu şi 30 t/zi îngrăşăminte NP lichide. Complexul va intra în funcţiune în anul 1990.

Nitrogen, nr. 173, mai-iun. 1988, p. 10

L.B.

La Complexul din West Sacramento, S.U.A., s-a anunţat că se vor construi o instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu şi uree cu o capacitate de 250 000—300 000 t/an, o instalaţie pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 200 000 t/an, şi o instalaţie pentru fabricarea azotatului de amoniu. Noile instalaţii vor intra în producţie în anul 1991.

Nitrogen, nr. 173, mai-iun. 1988, p. 11.

L.B.

O nouă instalaţie pentru recuperarea hidrogenului şi argonului va fi construită de societatea Agrico Chemical Co. la Werdigris Oklahoma. Instalaţia va prelucra gazele reziduale rezultate de la fabricarea amoniacului. Se vor îndepărta amoniacul şi apa din gazele reziduale pentru a fi reciclate, iar apoi se vor îndepărta azotul, hidrogenul şi argonul, care sînt în concentraţie relativ înalte în gazele reziduale.

Nitrogen, nr. 173, mai-iun. 1988, p 11.

L.B.

Societăţile Norsk Hydro şi Pequiven vor construi la Jose, Venezuela, o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului lichid, cu o capacitate de 500 000 t/an. Instalaţia va necesita o investiţie de 207 mil. dolari şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 11

L.B.

În Algeria, societatea Asmidal va construi un nou complex la Tebessa. Acesta va include o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 530 000 t/an, o instalaţie pentru fabricarea acidului fosforic, cu o capacitate de 165 000 t/an P_2O_5, şi o instalaţie pentru producerea superfosfatului triplu granulat, cu o capacitate de 396 000 t/an. Instalaţiile vor costa aproximativ 500 mil. dolari.

Phosphorus and Potassium nr. 155, mai-iun. 1988, p. 11

L.B.

În Israel, societatea Dead Sea Work va construi în următorii 2 ani o instalaţie-pilot pentru fabricarea K_2SO_4 utilizînd ghipsul. Dacă această instalaţie va da rezultate bune, se va construi o instalaţie industrială cu o capacitate de 200 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 155, mai-iun. 1988, p. 14

L.B.

Societatea OCP are intenţia de a extinde complexul de fabricare a îngrăşămintelor cu fosfor şi acidului fosforic de la Jofr Lasfar. În faza următoare, instalaţiile Maroc Phosphate V şi VI vor intra în funcţiune în anii 1991/1992. Este prevăzut să se producă în viitor încă 1,32 mil.t/an P_2O_5 acid fosforic care vor fi utilizate pentru producerea îngrăşămintelor NPK, MAP şi TSP.

Phosphorus and Potassium nr. 155, mai-iun. 1988, p. 12

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Structura şi proprietăţile reologice ale polipropilenei. S-a verificat experimental şi pe baza datelor din literatură posibilitatea aplicării modelului empiric Bersted folosit pentru corelarea viscozităţii topiturilor de polistiren şi polietilenă cu structura, la determinarea proprietăţilor reologice ale polipropilenei. Cercetarea s-a efectuat cu probe de polipropilenă R.S.C. de tip Mosten. Relaţia găsită a fost confirmată prin corelarea viscozităţii mostrelor studiate cu structura lor; s-a tras concluzia că proprietăţile reologice ale polipropilenei cu distribuţie cunoscută a maselor moleculare se pot prevedea cu ajutorul acestei metode.

HUDEC, P., JANSKA, J. şi WEIGLOVA, I., Plasty a Kaučuk, **25**, nr. 6, iun. 1988, p. 169—172.

T.A.

Analiza de profil a datelor de difracţie a razelor X pe polimeri în pulbere. Un instrument pentru determinarea şi afinarea structurii. Au fost efectuate determinări şi stabilite finisări ale structurii cristaline la unii polimeri pe baza datelor de analiză cu ajutorul difracţiei de raze X pe pulberi. Studiul a avut drept scop sublinierea valabilităţii aplicării metodei (metoda Riedveld) în acest domeniu. La descrierea rezultatelor structurale obţinute din date pe pulberi, s-a făcut referinţă, cînd a fost cazul, la rezultatele analizei efectuate în paralel pe probe cu fibre orientate. Adaptarea unor coordonate generalizate pentru a descrie întreaga structură şi întroducerea unor constrîngeri sub forma unor multiplicatori Lagrange sînt procedee cheie pentru a efectua finisări structurale corecte, bazate pe puţine date observate. Metoda Riedveld conduce la date care sînt comparabile cu datele structurale obţinute cu studii pe fibre orientate. Superioritatea intrinsecă a datelor de difracţie obţinute pe probe cu fibre orientate faţă de datele obţinute pe pulberi este compensată de măsurarea cantitativă riguroasă a radiaţiei difractată, urmată de o procedură de comparare, în care presupunerile arbitrare sînt menţinute la minim.

BRÜCKNER, S., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 7—8, iul.-aug. 1988, p. 48—53.

E.B.

Fotochimia α -clor- şi α -bromacetofenonei. A fost examinată dehalogenarea α-haloacetofenonei (Cl, Br) în soluţie de benzen, în condiţiile iradierii continue sau pulsate cu laser. Rezultatele privind atît natura produselor cît şi randamentele cuantice indică faptul că ruperile de legături carbon-halogen a α-clor- şi α-bromacetofenonă se produc cu randamente cuantice de 0,88 şi, respectiv, 0,41. Aceste valori se bazează pe studii de trapare în care radicalii $PhC(O)\dot{C}H_2$, produşi pe cale fotochimică, sînt trapaţi de donori de hidrogen ca benzentiol. Studiile de fotoliză fulger cu laseri conduc la producerea de semnale tranzitorii intense care se datorează complecşilor benzen—halogen. Datele relative la combinările speciilor tranzitorii şi, de asemenea, randamentele cuantice permit determinarea coeficienţilor de extincţie de 1800 şi 23700 $M^{-1}\ cm^{-1}$, respectiv, pentru complecşii clorului (490 nm) şi bromului (550 nm).

McGIMPSEY, W. G. şi SCAIANO, J. C., Can. J. Chem., **66**, nr. 6, iun. 1988, p. 1 474—1 478.

T.S.

Influenţa structurii capilare a cărbunilor activi asupra proprietăţilor sorbenţilor impregnaţi cu săruri metalice obţinuţi din aceştia. S-a elaborat o metodă de obţinere a sorbenţilor de crom-cupru-argint prin depunerea sărurilor acestor metale la suprafaţa cărbunilor activi — suporturi, cu volume diferite de micropori şi mezopori. Prin cercetarea structurii capilare şi a proprietăţilor unei serii de cărbuni activi şi a sorbenţilor obţinuţi din aceştia s-a constatat că sorbenţii sînt cu atît mai activi în adsorbţia clorcianului şi cloropicrinei cu cît este mai mare volumul microporilor. S-a emis o ipoteză conform căreia catalizatorii de crom-cupru-argint se depun preponderent în micropori, iar partea care se depune în mezopori şi macropori este probabil neactivă sau are o activitate catalitică redusă.

ZIETEK, S., ZIN, M. şi GROCHOLA, W., Przem. Chem., **67**, nr. 6, iun. 1988, p. 277—278.

T.A.

Proprietăţile micelare ale clorurii de dodeciltrimetilamoniu studiate cu electrozi ion-selectivi şi tehnica probei de fluorescenţă. Folosirea unor electrozi ion-selectivi dau indicaţii valabile cu privire la proprietăţile micelare ale soluţiilor de agenţi tensioactivi ionici, cum ar fi gradul aparent (β) al asociaţiilor de contraioni la micele şi concentraţiile intermicelare de ioni de agent tensioactiv (C_1) şi de contraioni (C_2). În articol se face o estimare pentru C_1 şi C_2 din date de activitate ale ionilor de agent tensioactiv, contraionilor şi coionilor în soluţii de clorură de dodeciltrimetilamoniu cu o sare adăugată (NaCl). Aplicîndu-se modelul pentru separare de faze avînd sarcină, s-a obţinut pentru β valoarea 0,68, în raport cu concentraţia sării. Pentru estimarea lui C_1, s-a considerat că ionul de agent tensioactiv şi coionul au acelaşi coeficient de activitate în întreaga fază (γ_1). În domeniul de concentraţii peste concentraţia micelară critică (cmc), C_1 descreşte gradual cu creşterea concentraţiei de agent tensioactiv, pe cînd o situaţie inversă a fost stabilită pentru contraion. O comportare similară s-a constatat pentru coeficienţii de activitate. Tot aşa, la o concentraţie dată de sare, γ_1 şi C_1 descresc regulat cu creşterea concentraţiei de agent tensioactiv, o comportare inversă fiind găsită pentru γ_2 şi C_2. O creştere a concentraţiei de sare cauzează o succesivă descreştere la dependenţele de concentraţie la concentraţiile intermiceliare şi la coeficienţii de activitate. Pentru demonstrarea utilităţii datelor C_1, a fost determinat numărul *n* de agregare miceliană, folosind tehnica probei de fluorescenţă, în aceleaşi condiţii experimentale ca cele pentru măsurători de activitate. Se prezintă curba de amortizare a fluorescenţei pirenului solubilizat în micelă. Acest tip de curbă de amortizare este descris de o ecuaţie bazată pe distribuţia Poisson a moleculelor de piren în micelă. S-a remarcat că valorile pentru *n* rămîn esenţialmente constante peste un larg domeniu de concentraţii peste cmc.

MAEDA, T. şi SATAKE, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 6, iun. 1988, p. 1 933—1 937.

E.B.

Evaluarrea proprietăţilor termodinamice ale D_2O şi T_2O în stare gazoasă densă printr-un principiu modificat al stărilor corespondente. S-a elaborat un set concordant de valori ale proprietăţilor termodinamice ale T_2O în stare gazoasă densă, admiţînd relaţia de stări corespondente între T_2O şi H_2O. Valorile pentru presiune şi densitate au fost modificate la temperaturi subcritice. Validitatea principiului stărilor corespondente şi a modificării prezente s-a verificat anticipat între D_2O şi H_2O. Modificarea, necesitînd numai datele privind presiunea de vapori, reduce considerabil eroarea sistematică în apropierea liniei de saturaţie. Datorită incertitudinii mai mari a constantelor critice pentru T_2O utilizate în prezentul studiu, regiunea de validitate a evaluării este îngustată pentru T_2O la domeniul densităţii reduse de $p_r = p/p_c < 1{,}1$, faţă de $p_m < 1{,}4—1{,}5$ pentru D_2O. Valorile de densitate, entalpia, entropia şi capacitate calorică la presiune constantă sînt date în domeniul de temperatură 4,49—1000°C atît pentru vaporii de T_2O saturaţi, cît şi pentru cei supraîncălziţi.

MATSUNAGA, N. şi NAGASHIMA, A., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 6, iun. 1988, p. 998—1 003.

A.W

Schimbarea solubilităţii sulfatului de potasiu în apă datorită unor urme de crom (III). Se arată că solubilitatea sulfatului de potasiu în apă este micşorată prin urme (de pînă la 150 p.p.m.) de crom (III) adăugat sub formă de sulfat verde, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. Mecanismul propus pentru acţiunea impurităţii consideră că, un strat adsorbit de crom (III) pe suprafaţa cristalelor de sulfat de potasiu opreşte dizolvarea lor şi

mpiedică creşterea concentraţiei soluţiei pînă la valoarea de echilibru reală. Astfel, solubilitatea determinată în prezenţa cromului (III) este numai o solubilitate aparentă şi este întotdeauna mai mică decît solubilitatea de echilibru adevărată. Valoarea ei respectivă este determinată probabil de două procese competitive: adsorbţia cromului (III) şi dizolvarea cristalelor de sulfat de potasiu. Acest mecanism oferă o explicaţie rezonabilă a rezultatelor experimentale privind „solubilitatea". Se poate presupune că cromul (III) acţionează în soluţie ca un gen de complex molecular.

KUBOTA, N., UCHIYAMA, I., NAKAI, K. şi SHIMIZU, K., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 6, iun. 1988, p. 930—934.

A.W.

Difuziunea în amestecuri de neelectroliţi asociaţi; agregarea în etape şi formarea de micele. S-au dezvoltat ecuaţiile care permit prezicerea coeficienţilor de difuziune şi a coeficienţilor Onsager pentru neelectroliţi asociaţi solviţi în soluţii binare sau multicomponente, cu orice număr de echilibru de asociere. S-au utilizat ecuaţiile pentru interpretarea datelor raportate anterior, în cazul difuziunii binare, care implică o asociere în etape a etanolului şi N-metil acetamidei în soluţii de tetraclorură de carbon. De asemenea a fost analizată difuziunea unui agent de suprafaţă neionic care formează micele. În contrast cu diminuarea graduală a posibilităţii de difuziune provocată de asocierea în etape, formarea agregatelor micelare determină o scădere importantă a difuziunii la concentraţia micelară critică. S-a discutat relaţia dintre coeficienţii de interdifuziune şi coeficienţii de intradifuziune pentru neelectroliţii solviţi care se asociază.

LEAIST, D. G., Can. J. Chem., 66, nr. 5, mai 1988, p. 1129—1134.

T.S.

Adsorbţia oxidului de carbon pe suprafeţe metalice. Este prezentată o evaluare critică a datelor disponibile privind adsorbţia oxidului de carbon pe feţele unui monocristal metalic. În vederea raţionalizării proprietăţilor electronice, de vibraţie şi de adsorbţie a oxidului de carbon pe suprafeţe metalice au fost examinate studiile de spectroscopie electronică. Datele experimentale din literatură au fost comparate cu cele rezultate din calculele teoretice după modelul cluster. Se încearcă o evaluare a variaţiei proprietăţilor moleculare ale CO ca rezultat al adsorbţiei. S-a luat în consideraţie rolul interacţiunilor directe pe domenii mici ale atomilor metalelor alcaline cu CO.

ISHI, S. I., OHNO, Y. şi VISWANATHAN, B., J. Sci. Ind. Res., 46, nr. 12, dec. 1987, p. 541—567.

T.S.

Metode dielectrice pentru studiul interacţiunilor între derivaţi cloruraţi şi bromuraţi ai etanului şi N,N-dimetilacetamidă. Numeroase studii au arătat eficacitatea mare a metodelor dielectrice pentru punerea în evidenţă a interacţiunilor moleculare specifice de energie slabă, în soluţii. Pentru a aplica aceste metode, în prealabil, este necesar să se evalueze interacţiunile nespecifice dintre speciile din soluţie (în această lucrare aceste interacţiuni sînt denumite efect „normal" al solventului). Totuşi, în cazul particular al derivaţilor halogenaţi ai etanului, care pot exista în soluţie simultan, ca mai mulţi conformeri de polarităţi diferite, nu s-a putut dispune de această posibilitate. În aceste condiţii, obiectivul principal al lucrării a fost de a studia toate procedeele ce pot fi acceptabile pentru evaluarea acestui efect de solvent.

GUERIN, M. şi BENAZIZ, L., Can. J. Chem., 66, nr. 5, mai, 1988, p. 1 047—1 052.

T.S.

Conductanţa electroliţilor în amestecuri de solvenţi aprotici dipolari. II. Conductanţa percloratului de litiu în amestecuri de metiletilcetonă şi acetonă cu N,N-dimetilformamidă la 25°C. Deşi în diverse laboratoare au fost efectuate multiple studii conductometrice şi spectroscopice cu privire la soluţii concentrate de $LiClO_4$ în sisteme de solvenţi aprotici, în literatură se găsesc numai puţine indicaţii referitoare la măsurători precise de conductanţă a acestei sări în soluţii diluate de acetonă (Ac), N, N-dimetilformamidă (DMF) şi sistemul mixt de solvenţi Ac—DMF şi nici o indicaţie referitoare la conductanţa sării în metiletilcetonă (MEC) sau în amestecul MEC—DMF, la 25°C. Autorul a studiat conductanţa $LiClO_4$ în Ac, MEC, DMF, Ac—DMF şi MEC—DMF în domeniul de concentraţii 10^{-4}—10^{-2}mol dm^{-3}, la 25°C. Conductanţa molară limită (Λ_0) şi constanta de asociaţie ionică (K_A) au fost evaluate din date de conductanţa folosind ecuaţia lui Fluoss cu modificaţii. Teoria lui Bjerrum privitoare la asociaţia ionică, cu modificaţii, a fost folosită de asemenea pentru derivarea lui K_A şi a parametrului a de distanţă între perechi de ioni. Valorile obţinute pentru parametrii Λ_0 şi K_A la soluţiile de $LiClO_4$ în Ac şi amestecuri Ac—DMF sînt comparate şi discutate cu valorile indicate de Gill şi colab. De asemenea se face o comparaţie între aceste rezultate şi cele stabilite spectroscopic de alţii în medii analoge. S-a stabilit că $LiClO_4$ este mai asociat în sistemul mixt de solvenţi Ac—DMF decît în sistemul MEC—DMF. Pe baza rezultatelor obţinute se conclude că, deşi Ac—DMF şi MEC—DMF constituie sisteme ideale, amestecurile binare nu acţionează ca un solvent simplu faţă de un electrolit. Procesul de asociaţie ionică depinde atît de solvent cît şi de solut.

NIAZI, M. S. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 6, iun. 1988, p. 2 165—2 170.

E.B.

Cinetica creşterii cristalului de sulfat de calciu dihidrat. S-a făcut apel la o tehnică de creştere a cristalelor însămînţate pentru studiul influenţei *p*H-ului soluţiei şi a temperaturii (25—50°C) asupra performanţei polimerilor cu diverse grupări funcţionale, ca inhibitori de creştere a cristalelor de sulfat de calciu dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Rezultatele indică faptul că, la temperatură constantă şi la un *p*H al soluţiei constant, cristalizarea în prezenţa acizilor poliacrilici este precedată de o reacţie iniţială de creştere, care este lentă, denumită perioadă de inducţie, urmată de o creştere a cristalului de gips cu o viteză apropiata de cea observată la o soluţie suprasaturată pură. Rezultatele sugerează că *p*H-ul, concentraţia de acid acrilic, masele moleculare şi temperatura influenţează perioada de inducţie. Datele cinetice obţinute pentru domeniul de *p*H 2,5—9,0 sugerează că *p*H are o influenţă marcantă asupra perioadei de inducţie. Printre polimerii cu diverse grupări funcţionale, ca sulfonat, carboxil, acrilamidă, dimetildiamilamoniu etc., numai polimerii avînd grupări carbonilice prezintă o activitate inhibitoare semnificativă asupra creşterii cristalelor de gips.

AMJAD, Z., Can. J. Chem., 66, nr. 6, iun. 1988, p. 1 529—1 536.

T.S.

Efecte izotopice în reacţiile de substituţie nucleofilă. S-au efectuat studii bazate pe spectroscopie şi pe conductivitatea soluţiilor de tiofenoxid de sodiu în patru solvenţi diferiţi şi, de asemenea măsurători ale efectelor izotopice cinetice secundare ale deuteriului în α, în prezenţa de eter-15-coroană-5; ansamblul acestor rezultate demonstrează că efectul izotopic cinetic secundar al deuteriului în α şi structura stării de tranziţie pentru reacţia S_N2 a tiofenolatului de sodiu cu clorura de *n*-butil sînt semnificativ diferite, depinzînd de reactantul ionic, care poate fi o pereche ionică complexă separată printr-un solvent sau un ion liber. În cei trei solvenţi în care forma reactantului ionic se modifică, s-a constatat un efect izotopic mai scăzut şi o stare de tranziţie mai compactă pentru reacţia cu perechea ionică complexă.

WESTAWAY, K. C. şi ZHU-GEN LAI, Can. J. Chem., 66, nr. 5, mai 1988, p. 1 263—1 271.

T.S.

Reacţii de transfer de catenă între radicali de clorură de vinil şi acid linoleic. Acidul linoleic s-a dovedit a fi un puternic agent de transfer de catenă la polimerizarea clorurii de vinil. S-au efectuat polimerizări ale clorurii de vinil cu raporturi diferite între monomer şi acid linoleic, în fază omogenă, la temperatură constantă. Lucrînd cu azobisizobutironitril (AIBN), ca iniţiator, la temperatura de 50°C, s-a stabilit o constantă de transfer de catenă de $C_s = 0{,}95$. Gradul de polimerizare a fost calculat pe baza maselor moleculare nu-

merale obținute din cele stabilite pe cale viscozimetrică în funcție de raportul agent de transfer/monomer. (Se indică procedura de transformare a maselor moleculare stabilite viscozimetric, M_v, în mase moleculare numerice, M_n). Prin polimerizarea în emulsie a clorurii de vinil în prezență de acid linoleic rezultă o micșorare a maselor moleculare la creșterea raportului acid linoleic/monomer, ceea ce nu se încadrează în teoria lui Mayo. La anumite limite de concentrație, respectiv la o concentrație excesivă, acidul linoleic are chiar putere inhibitoare asupra desfășurării polimerizării în emulsie a clorurii de vinil. Din punct de vedere practic, se poate afirma însă că, și în emulsie, acidul linoleic se manifestă ca un puternic agent de transfer de catenă.

BEATI, E. și PEGORARO, M., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 7—8, iul.-aug. 1988, p. 54—57.

E.B.

Cinetica oxidării acidului lactic și acidului piruvic cu apă oxigenată. S-a stabilit că la oxidarea acidului lactic (AL) cu apă oxigenată se formează acidul piruvic (AP) care, în continuare, se oxidează rapid la acid acetic și CO_2. S-a studiat cinetica oxidării AL și AP cu H_2O_2 fără catalizatori, în soluții apoase la $pH = 0,5-12,0$ temperatura 304—320 K și tăria ionică a soluției $I = 0,05-3,0$ moli/dm³. Din rezultatele cercetărilor cinetice s-au determinat condițiile realizării selectivității maxime la obținerea AP prin oxidarea AL: $pH = 2,0$; $T = 304$ K și $I = 0,05$ moli/dm³ (conținutul maxim de AP în amestecul de reacție este de 6% față de cantitatea inițială de AL). Cercetarea influenței catalizatorilor omogeni — combinații complexe ale derivaților metalelor de tranziție — asupra selectivității formării AP a demonstrat o oarecare creștere a selectivității (pînă la 12—16%) în cazul catalizei cu combinații ale fierului într-un mediu slab acid de apă—acetat. Se presupune că în acest caz catalizatorul selectiv al procesului este ionul $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH_2)]^+$ care este însă instabil în prezența AL, fapt demonstrat spectrofotometric. Urmează să se investigheze posibilitățile de stabilizare al ionului de mai sus în medii ce conțin AL, cu scopul măririi randamentelor de AP.

LEVINA, A. B., FIOȘIN, E. V. și TRUSOV, S. R., Vestis, Ser. Him. (Riga), nr. 5, oct. 1988, p. 557—564.

T.A.

Un studiu cinetic al oxidării catalitice în fază lichidă a stirenului la benzaldehidă cu complexul Wilkinson. Oxidarea catalitică omogenă în fază lichidă a stirenului cu complex Wilkinson — tris(trifenil-fosfin)clororodiu(I), $(RhCl(PPh_3)_3)$ — prin oxigen molecular, în mediu de toluen a dat selectiv benzaldehidă și formaldehidă, drept produse primare. Temperaturi mai ridicate și conversii ale stirenului au dus eventual la formare de acid datorită cooxidării aldehidei. O perioadă de inducție a reacției și o perioadă de inițiere, în mod tipic prin reacții cu radicali liberi, au caracterizat procesul de oxidare. S-au studiat efectele temperaturii și catalizatorului și ale concentrațiilor de stiren asupra conversiei stirenului în benzaldehidă și a formării de acid. Parametrii optimi de reacție determinați au fost: raportul molar stiren : solvent = = 0,5, raportul molar catalizator: stiren = $5,0 \times 10^{-4}$ și temperatura de reacție = 75°C. O schemă de reacție bazată pe un mecanism prin radicali liberi a dus la un model de ordinul pseudo unu, care a fost în bună concordanță cu datele cinetice observate în absența cooxidării aldehidei. S-a constatat că un model de ordinul doi satisface mai bine datele experimentale în cazul conversiei aldehidei în acid.

YOGISH, K. și SASTRI, N. V. S., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 6, iun. 1988, p. 909—915.

A.W.

Rolul legăturii Ti—O—Zr în catalizatori TiO_2—ZrO_2 pentru dehidrogenarea etilbenzenului. În articol se examinează aciditatea catalizatorului TiO_2—ZrO_2 și viteza de dehidrogenare neoxidativă a etilbenzenului la stiren pe acest catalizator, precum și rolul legăturilor Ti—O—Zr de pe suprafață, în timpul catalizei. Oxidul binar compus din TiO_2 și ZrO_2 a fost preparat pe două căi. După una din metode, oxidul binar (notat A) a fost preparat prin hidroliză concomitentă a tetraizopropoxidului de titan și tetrapropoxidului de zirconiu în soluție benzenică, urmată de filtrare, spălare, uscare și calcinare la 650°C. După cealaltă metodă, catalizatorul (notat P) a fost obținut prin amestecarea oxizilor puri TiO_2 și ZtO_2, urmată de măcinare și calcinare la 650°C (fiecare din oxizi fiind preparat prin hidroliza alcoxidului respectiv urmată de operațiile indicate pentru catalizatorul A). Se consideră ca în cazul catalizatorului A, sînt prezente particule fine de TiO_2 și ZrO_2, între care s-au format multe legături Ti—O—Zr, pe cînd catalizatorul P este compus din particule mai mari, între care există o cantitate mai mică de legături Ti—O—Zr. Deși există părerea că legătura Ti—O—Zr generează un nou centru acid și ca atare antrenează viteza de dehidrogenare a etilbenzenului, nu s-a constatat la cei doi catalizatori o mare diferență între cantitățile de centre acide, precum și între vitezele de dehidrogenare pe unitate de arie a suprafeței. De aici concluzia că dehidrogenarea etilbenzenului ar avea loc pe centrele expuse la suprafața particulelor de TiO_2 și ZrO_2 ca și pe centrele formate la legătura Ti—O—Zr și că viteza de reacție nu trebuie să fie diferită la aceste centre active. Ca urmare, legătura Ti—O—Zr nu ar avea rol important la dehidrogenarea neoxidativă a etilbenzenului, ceea ce este în contradicție cu alte păreri.

HIRASHIMA, Y., NISHIWAKI, K., MIYAKOSHI, A., TSUIKI, H., UENO, A. și NAKABAYASHI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 6, iun. 1988, p. 1 945—1 951.

E.B.

Caracterizarea centrelor catalitic active la catalizatori V_2O_5/TiO_2. La oxidarea selectivă a *o*-xilenului la anhidridă ftalică se folosesc catalizatori V_2O_5/TiO_2, cu care se pot realiza selectivități de 74—76%. Catalizatorii care au ca suport modificația anastas a TiO_2 sînt mai activi ca cei care au modificația rutil drept componentă-suport. Scopul prezentului articol a fost investigarea caracterului centrelor catalitic active, ceea ce a fost transpus la problema investigării formelor de oxigen existente pe catalizatorii de V_2O_5 pentru oxidarea selectivă și oxidarea totală, desfășurată ca o reacție paralelă, a *o*-xilenului. La oxidarea hidrocarburilor, catalizatorii de V_2O_5 pot ceda oxigen atît ca oxigen chimisorbit molecular, respectiv atomic, ca radical anionic hiperoxid, respectiv radical anionic $[|\overline{O}-\overline{O}\cdot]$, respectiv $[|\overline{O}\cdot]$, cu proprietăți electrofile, și oxigen de rețea, cu proprietăți nucleofile, cît și ca oxo-oxigen, funcționalizat în cationi oxovanadil. Cercetările au fost efectuate pe baza unor măsurători catalitice cu impulsuri, spectroscopie în IR și reduceri cu temperatură programată. Pentru a obține informații cu privire la reactivitea oxigenului de la catalizatorii V_2O_5/TiO_2, autorii au studiat readucerea catalitică cu impulsuri cu etilenă, respectiv propenă, cît și reoxidările lor. Ei au stabilit că oxigenul chimisorbit molecular, cît și oxigenul de rețea, cedat la reducerea parțială a V_2O_5 la VO_2, au proprietăți electrofile, pe cînd oxo-oxigenul din VO_2 are proprietăți nucleofile. Modificațiile de TiO_2 (anastas, respectiv rutil) determină partea din oxigenul electrofil, cît și gradul de reducere a V_2O_5. Cauzele pentru influențarea gradului de reducere a V_2O_5 de către modificațiile de TiO_2 sînt încă necunoscute.

KRIPYLO, P., BERGMANN, A. și HELBING, N., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 8, aug. 1988, p. 348—351.

E.B.

Dimerizarea fracțiunilor C_4 sărace în butadienă pe catalizatori de $NiO-Al_2O_3/SiO_2$. Catalizatorii de $NiO-Al_2O_3/SiO_2$ dimerizează etilena, propena și butenele, în dependență de compoziție și de condițiile de reacție, cu mari conversii și selectivități. În articol se prezintă reacțiile suferite de amestecuri de *n*-butenă și izobutenă pe acești catalizatori. Reacția de dimerizare a fost cercetată cu ajutorul unui reactor integral cu scurgere, în fază lichidă, la 3,5 MPa, în domeniul de temperaturi 350—400 K. Caracterizarea produselor lichide, în privința compoziției oligomerilor, a fost făcută cu ajutorul spectrometriei de masă, după metoda picului molar. S-a

constatat că activitatea şi selectivitatea depind atît de compoziţia catalizatorilor, cît şi de reactivitatea olefinelor. La dimerizarea *n*-butenelor, produsele primare de reacţie sînt *n*-octene şi 3- sau 5-metilheptene, rezultate prin dimerizare coordinativă şi, 3,4-dimetilhexene, rezultate prin dimerizare cationică. La dimerizarea izobutenei rezultă, ca produse primare de reacţie, 2,2,4-trimetilpentene, prin dimerizare cationică. S-au observat de asemenea produse de reacţie codimere între *n*-butene şi izobutenă, anume 3,3,4-trimetilpentene şi 5,5-dimetilhexene. S-a constatat că, odată cu creşterea conţinutului de izobutene din amestecul iniţial de reacţie, se produce o deplasare a spectrului de produse în direcţia produselor oligomere de reacţii.

HAGENAU, K., KIESSLING, D., WENDT, G. şi SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 8, aug. 1988, p. 351—354.

E.B.

Activitatea catalitică a sistemelor Fe—Ni/Al_2O_3 în reacţia de metanizare a dioxidului de carbon. Se prezintă schema instalaţiei de laborator şi rezultatele experimentării procesului de metanizare a dioxidului de carbon, cu hidrogen, în prezenţa catalizatorilor de Ni, Fe şi Fe—Ni pe alumină. S-a lucrat în intervalul de temperatură de 400—823 K variindu-se raportul $H_2 : CO_2$ şi conţinutul de fază metalică în catalizator. S-a constatat că reacţia de metanizare trece prin etapa intermediară de formare a oxidului de carbon. Reacţia de metanizare este catalizată de nichel. Catalizatorii Fe/Al_2O_3 au o activitate mai mare în transformarea CO_2 în CO şi sînt puţin activi în reacţia de metanizare în condiţiile studiate. Sistemele Fe—Ni cu un conţinut de Ni de peste 50% sînt apropiate ca activitate de catalizatorii de Ni, iar la un conţinut de nichel mai scăzut manifestă proprietăţi intermediare în comparaţie cu catalizatorii monometalici. Compoziţia amestecului de gaze are o influenţă hotărîtoare asupra randamentului reacţiei de metanizare, mai ales în intervalul raportului $H_2 : CO_2$ de la 1 : 1 la 4 : 1. De această compoziţie depinde şi temperatura la care începe reacţia de metanizare.

PARYJCZAK, T. şi LESNIEWSKA, E., Przem. Chem., 67, nr. 5, mai 1988, p. 222—225.

T.A.

Influenţa impurităţilor asupra activităţii catalizatorilor de cobalt în procesul de oxidare a amoniacului. Din experimentarea efectuată rezultă că fierul şi nichelul, impurităţi tipice ale combinaţiilor cobaltului, au o influenţă nefavorabilă, dar relativ neînsemnată, asupra conversiei amoniacului la oxid de azot. În cazul unui conţinut sub 0,1% în greutate, aceste elemente nu reduc activitatea catalizatorului. Sodiul şi calciul în concentraţie de peste 10^{-2}% în greutate provoacă o scădere netă a activităţii catalitice globale ale catalizatorilor de cobalt şi duc la creşterea ponderii N_2O în produsele de reacţie. În timpul calcinării catalizatorilor cu conţinut de sodiu ca şi în timpul funcţionării conţinutul în acest element se micşorează. În prezenţa vanadiului, catalizatorii îşi păstrează activitatea globală ridicată, dar creşte ponderea reacţiilor de formare a N_2O în detrimentul formării oxidului de azot. Fiind posibilă însumarea influenţelor negative ale diferitelor impurităţi se impune folosirea unor materii prime de înaltă puritate pentru prepararea catalizatorilor de cobalt.

PETRYK, J. şi KRAWCZYK, K., Przem. Chem., 67, nr. 6, iun. 1988, p. 272—274.

T.A.

Modificarea activităţii catalizatorului Cu—Ni în procesul de hidrogenare a aldehidei furfurilice. S-a elaborat o metodă de obţinere a alcoolului furfurilic din aldehida furfurilică pe un catalizator de Cu—Ni. S-au determinat modificările conversiei şi selectivităţii procedeului ca şi a calităţii produsului finit pe măsura trecerii timpului de funcţionare a catalizatorului. S-a efectuat o analiză statistică a rezultatelor obţinute şi dependenţele găsite s-au exprimat sub formă de ecuaţii matematice. Viaţa catalizatorului determinată la scara de micropilot este suficientă pentru recomandarea folosirii acestuia la scară industrială. În primele săptămîni de funcţionare, catalizatorul este supraactiv şi este necesară modificarea parametrilor de lucru, şi anume reducerea temperaturi cu 10—15 K sau mărirea încărcării catalizatorului cu 20% pentru inhibarea formării produselor secundare. Cu trecerea timpului scade conversia, ceea ce poate fi corectat prin ridicarea temperaturii. Datele obţinute permit optimizarea parametrilor procesului.

FABISZ, E., ĆWIK, R., DEBSKI, J. şi OLKOWSKI, H., Przem. Chem. 67, nr. 6, iun. 1988, p. 275—276.

T.A

Influenţa vaporilor de apă asupra procesului de sinteză a metanolului din amestec de oxid de carbon şi hidrogen într-un reactor cu trei faze. S-a experimentat în laborator sinteza metanolului din amestec de CO şi H_2 într-un sistem de trei faze: gaz—ulei de parafină cu masă moleculară medie 360 — catalizator Cu—Zn—Al—Mn sub formă de suspensie în ulei. Catalizatorul a avut dimensiunile particulelor sub 60 μm; s-a lucrat la presiune pînă la 10 MPa şi temperatură de 485—520 K. În urma modificării conţinutului de dioxid de carbon şi a unor cantităţi de apă adăugate la gazul de sinteză s-a constatat că este posibilă activarea catalizatorului de cupru cînd gazul de sinteză conţine 4—6% CO_2 sau 2,3—5,2% apă. Pe baza rezultatelor obţinute s-a emis ipoteza că activarea catalizatorului se poate explica prin formarea oxidului cupros ca urmare a reacţiei cuprului metalic cu dioxid de carbon, care poate să apară în sistem, şi datorită apei introduse. În favoarea acestei ipoteze pledează rezultatele cercetării roentgenografice ale probelor de catalizator brut, în paralel cu catalizator redus (în suspensie în ulei) şi catalizator folosit în sinteza metanolului: în primul caz s-a găsit numai oxid cupric, în al doilea — numai cupru elementar, iar după ce a fost folosit în sinteza metanolului catalizatorul a conţinut şi anumite cantităţi de Cu_2O alături de cupru elementar.

KOTOWSKI, W., DECKWER, W. D., LEDAKOWICZ, S. şi SPISAK, W. Przem. Chem., 67, nr. 5, mai 1988, p. 218—221.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Probleme analitice la produsele din procesele de rupere de viscozitate. Principala diferenţă dintre produsele de rupere de viscozitate şi cele corespunzătoare de la distilarea primară sau din procese catalitice este stabilitatea mai redusă. Aceasta provoacă inconveniente atît în proces, cît şi în timpul depozitării şi amestecării pentru producerea uleiurilor combustibile sau bitumurilor. Pentru caracterizarea distilatelor de la ruperea de viscozitate se folosesc testele standard de distilare, stabilitate şi cifră de brom. Stabilitatea reziduurilor nu poate fi stabilită prin metodele standard convenţionale, ci numai prin metode semiempirice cu repetabilitate mică. Pentru aprecierea acestor caracteristici se propune o metodă originală, bazată pe trei parametri obţinuţi din spectrul UV — VIZ al reziduului.

ZERLIA, T. şi PINELLI, G., Riv. dei Comb., 42, nr. 6, iun. 1988, p. 145—154.

T.S

Detecţie electrochimică în sisteme care curg. În articol se descriu principiile şi utilizările analitice ale detecţiei conductometrice, potenţiometrice, voltametrice şi coulometrice în soluţii care curg, accentul punîndu-se pe tehnicile dinamice interfaciale. Se discută sensibilitatea, limita de detecţie, domeniul dinamic linear, timpul de răspuns, selectivitatea şi stabilitatea. Se descriu construcţii avantajoase de celule detectoare, scoţîndu-se în evidenţă caracteristicile hidrodinamice, electrochimice şi de stabilitate. Sînt rezumate utilizările practice ale detectoarelor amperometrice. În încheiere se schiţează dezvoltările cele mai recente şi perspectivele în studiul detectoarelor.

EMONS, H. şi JOKUSZIES, G., Z. Chem., 28, nr. 6, iun. 1988, p. 197—204.

A.W.

Contribuţii la analiza esterilor sulfonaţi. Se descriu mai multe metode pentru caracterizarea şi determinarea esterilor metilici ai acizilor graşi α-sulfonaţi. Esterul sulfonat este detectat prin cromatografie în strat subţire pe plăci de silicagel, cu tetrahidrofuran + acetonă (1 + 9 în volume) drept solvent şi cu galben de pinacriptol în lumină UV pentru vizualizare. Prin cromatografia gazoasă cu piroliză, la care proba este amestecată cu P_2O_5 şi încălzită la 400°C, se determină distribuţia lungimilor de catene ale acizilor graşi iniţiali. Cantitatea unui ester de acid gras α-sulfonat se determină prin extracţie cu izopropanol şi prin titrare în două faze (Epton). Produsul de saponificare a esterului sulfonat se află în partea insolubilă în izopropanol. Pentru determinarea cantitativă a esterului metilic al acidului gras α-sulfonat prin cromatografie în strat subţire soluţia probei se aplică direct pe placa cu strat subţire. Totodată, se aplică, pe placă, cu ajutorul unui dispozitiv special, în benzi separate între ele, o gamă de volume definite cu cantităţi crescînde de probe; cromatogramele se compară vizual între ele. Cromatografia cu perechi de ioni, avînd ca fază mobilă NH_3/acetonitril, separă esterii de acizi graşi α-sulfonaţi funcţie de lungimea catenei acizilor graşi. Determinarea cantitativă se face cu ajutorul unor standarde cu lungimi definite ale catenelor.

KÖHLER, M., KECK, E. şi JAUMANN, G., Fat Sci. Technol., 90, nr. 6, iun. 1988, p. 241—243.

A.W.

Metodă de determinare a sulfului în motorină, petrol lampant şi produse petroliere cu temperatură de fierbere peste 360°C cu ajutorul spectrometriei de fluorescenţă cu raze X. Metoda de analiză propusă constă din determinarea raportului C/H în produsul analizat cu ajutorul aparatului automat de analiză elementară Perkin-Elmer 240 C, după care conţinutul de sulf se determină cu un spectrometru de fluorescenţă cu raze X tip LAB—X-2002 (Oxford Analytical Instruments). Pentru etalonare se folosesc mostre standard care imită produsele petroliere analizate din punctul de vedere al raportului C/H şi conţin cantităţi cunoscute de dibutilsulfură. Corectitudinea metodei de etalonare a fost verificată prin prelucrare statistică a rezultatelor. Eroarea medie relativă a determinării a fost de 1—5%, iar reproductibilitatea 0,005—1,03% în funcţie de concentraţia de sulf din probă, studiată în intervalul 0,01—5%. Rezultatele obţinute coincid cu cele ce se obţin prin metodele standardizate. Durata unei determinări este de 10—20 min.

SCEREVA, IA., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 5, mai 1988, p. 216—218.

T.A.

Determinarea potenţiometrică a indolului şi a unor derivaţi ai acestuia cu ajutorul *p*-dimetilaminobenzaldehidei. S-a stabilit că este posibilă utilizarea reacţiei de condensare cu *p*-dimetilaminobenzaldehidă la determinarea cantitativă a indolului şi a unor derivaţi ai acestuia, prin metoda titrării potenţiometrice acidimetrice în mediu de nitrometan. S-au găsit condiţiile optime de realizare a reacţiei de condensare care asigură o reproductibilitate şi precizie ridicate la determinarea titrimetrică a indolilor. S-a pus la punct metoda de microdeterminare a indolului şi derivaţilor săi 1-metil, 1-etil-, 1,2-dimetil-5-metoxi-3-tritil-substituiţi, ş.a.

VEVERIS, A. IA., SPINCE, B. A., PREOBRAZHENSKAYA, M. H. şi TOLKACIOV, V. N., Vestis, Ser. Him. (Riga), nr. 5, oct. 1988, p. 586—590.

T.A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Un studiu al descompunerii sulfatului de zinc la viteze mici de încălzire. Studii privind descompunerea termică a sulfatului de zinc într-un aparat convenţional de analiză termogravimetrică relevă influenţa critică a diverşilor parametri experimentali asupra desfăşurării descompunerii. Aceşti parametri includ mărimea probei, materialul nacelei, apa de hidratare şi compoziţia gazului purtător. Reacţii competitive consumă substratul de $ZnSO_4$, formînd fie faza de $ZnSO_4$-β de temperatură ridicată, fie un oxisulfat intermediar, a cărui compoziţie probabilă este $ZnO \cdot 2ZnSO_4$. Descompunerea oxisulfatului este o reacţie de ordinul pseudo zero, în timp ce formarea lui poate fi modelată ca o reacţie de ordinul unu. S-au derivat parametrii cinetici pentru schema reacţiei folosind un program de optimizare nelinear de cele mai mici pătrate. Valorile acestor parametri cinetici pentru diferite condiţii experimentale scot toate în evidenţă efectul de compensare.

NARAYAN, R., TABATABAIE-RAISSI, A. şi ANTAL, M. J., jr., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 6, iun. 1988, p. 1 050—1 058.

A.W.

Proprietăţile de schimb ionic a materialelor cu niobiu (V). II. Sinteza şi caracterizarea fosfatului de niobiu (V) cristalin. În ultimii ani au fost sintetizate diferite materiale cu niobiu şi tantal, ale căror proprietăţi şi aplicaţii analitice, ca schimbători de ioni anorganici, au fost investigate. Aceşti schimbători de ioni au fost în majoritate amorfi sau foarte slab cristalini, ceea ce a condus la diferite dezavantaje. În articol se prezintă rezultatele obţinute la prepararea şi caracterizarea fosfatului de niobiu (V) cristalin. Proprietăţile lui structurale au fost stabilite pe bază de studii TGA, DSC, IR, XPS, şi difracţie de raze X. S-a constatat că faza cristalină a fosfatului de niobiu (V), C—NbP, manifestă reproductibilitate în ceea ce priveşte capacitatea de schimb ionic, compoziţie şi alte proprietăţi. Stabilitatea chimică este cu circa 20% mai mare decît faza amorfă, probabil datorită structurii cristaline. Structura celulei unitare este pseudocubică cu $a_0(H) = 10{,}244$. Structura este tridimensional zeolitică, rigidă. Pe baza datelor analitice s-a dedus pentru C—NbP formula empirică $Nb_2O_5 \cdot 1{,}5P_2O_5 \cdot 7{,}5H_2O$, care a condus la formula chimică $(NbO)_2(HPO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ($d_{110} = 7{,}231$ Å. Capacitatea de schimb teoretică = 4,88 meq g^{-1}. Formula concordă bine cu rezultatele experimentale. Schimbătorul este monofuncţional şi are o capacitate de schimb maximă pentru ionul K^+ de 4,6 meq g^{-1} la $pH = 8{,}5$ (stabilită prin curba de titrare).

QURESHI, M., GUPTA, J. P., KHAN, H. şi AHMAD, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 6, iun. 1988, p. 2 181—2 184.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Acidul citric — derivaţii săi naturali sintetici. Se prezintă proprietăţile fizico-chimice şi chimice ale acidului citric şi metodele de sinteză a derivaţilor săi, anume a esterilor, amidelor, 1,3-dioxolan-4-onelor etc. Se descrie în detalii importantul grup al derivaţilor naturali ai acestui acid aparţinînd familiei de siderofori, adică de compuşi care îndeplinesc în natură funcţia de biotransportori ai ionilor ferici. Sînt trecute în revistă recentele progrese în sinteza totală a siderofirilor naturali — derivaţi ai acidului citric — a omologilor şi analogilor lor de tip „retro".

MILEWSKA, M. J., Z. Chem., 28, nr. 6, iun. 1988, p. 204—211.

A.W.

Acenaftene cu punte dicalcogenică ca noi donori de electroni. Unii compuşi aromatici policiclici avînd punţi peri-dicalcogenice s-au dovedit buni donori de electroni pentru formarea unor complecşi moleculari cu dimensiuni reduse. Autorii au comunicat recent sintezele şi unele proprietăţi fizice ale 1,8; 4,5-bis (dicalcogeno)-2,3,6,7-tetrametilnaftenelor ca primul exemplu de donori de tip tetratiafulvalenă substituită cu alchil. Cu scopul de a dezvolta noi donori de electroni pentru complecşi moleculari cu dimensiuni reduse, în prezentul studiu ei au sintetizat trei noi donori de electroni, acenaftene cu punte dicalcogenică în poziţiile 5,6, şi anume: 5,6-dihidroacenafto [5,6-cd]-1,2-ditiol (*1a*),-diselenol (*1b*) şi -ditelurol (*1c*). S-a constatat că, în comparaţie cu naftalenele cu punte dicalcogenică, caracterul donor de electroni este intensificat la acenaftene cu punte dicalcogenică, din cauza introducerii grupei alchil, fără scăderea planarităţii moleculare. Ele formează complecşi de transfer de sarcină (TS) cu tetracianochinodimetan (TCNQ). Conductivităţile electrice cresc în ordinea calcogenului polarizabil. Rezultatele obţinute la analiza cu raze X la *1a*-TCNQ duc la concluzia

că donorul şi acceptorul formează coloane neobişnuite, prin stăvuire mixtă, alternativă probabil datorate dezordinei puternice electronice şi/sau structurale la *1a*, şi că acest complex este caracterizat printr-un redus TS, slabe interacţiuni între stivuiri şi puternice interacţiuni S—N în stivuiri. Potenţialul de oxidare la *1c* este destul de scăzut încît să formeze un complex TS cu înaltă conductibilitate. În cristal, moleculele de 1c sînt asociate şi formează straturi dense de telur rezultate în urma unor puternice interacţiuni Te—Te. Această tendinţă puternică de a forma agregate pare să fie reflectată în cristalinitatea redusă a complexului TS şi în compoziţia bogată în donor.

ASO, Y., YUI, K., MIYOSHI, T., OTSURO, T., OGURA, F. şi TANAKA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 6, iun. 1988, p. 2 013—2 018.

E.B.

Cianurarea halogenurilor aromatice de către complecşi de nichel (O) generaţi in situ. I. Scopul general şi limitări. A fost studiată cianurarea unor halogenuri aromatice catalizată de complecşi de nichel (O) generaţi in situ. Ca halogenură aromatică s-a ales clorbenzenul, iar ca agent de cianurare MCN, unde M = K, Na. Au fost examinate şi comparate patru proceduri de cianurare. Cînd s-a lucrat cu catalizatorul trifosfura de nichel, $Ni(PPH)_3$, generat in situ din $NiBr_2$ $(PPH_3)_2-Zn-PPh_3Ni$ cu un raport Ni : Zn : P = 1 : 3 : 2, cu variate sisteme MCN-solvent, s-a constatat o influenţă remarcabilă a sistemelor şi procedurilor. Astfel, lucrîndu-se cu sisteme MCN-solvent aprotic dipolar, cum este KCN—HMPA, KCN—MeCN sau NaCN, reacţia se produce uşor la 50—60°C, fără reducerea Ni(II) înainte de adiţia oxidativă a halogenurii la Ni(O) şi adăugarea lentă de MCN. S-a lucrat şi cu diverşi clorbenzeni substituiţi Y, $Y-C_6H_5Cl$. Cu excepţia cazurilor unde Y = *o*—Cl, *o*—CN şi *m*—NO_2, cianurarea a condus la nitrilii respectivi, cu bune randamente. În general, clorbenzenii substituiţi *o*—Y, în special cei cu Y = Cl şi CN, au fost foarte puţin reactivi. În cazul *o*-cloranisolului şi *o*-clortoluenului, cianurarea se produce complet în decursul unui lung timp de reacţie. Folosirea de $NiBr_2-PPh_3$ în loc de $NiBr_2(PPh_3)_2$ dă bune rezultate dacă MCN este adăugat după reducere. De asemenea, pentru cianurarea clorbenzenului au fost testaţi trei liganzi cu fosfor, anume tri-*o*-tolilfosfina, 1,2-bis (difenilfosfino)etan şi 1,1'-bis(difenilfosfino)ferocen (DPPF), şi halogenuri mai puţin reactice, cum sînt *o*-diclorbenzen şi *o*-clorbenzonitril. Primii doi liganzi s-au dovedit ineficienţi pentru cianurarea clorbenzenului. DPPF a fost eficient, dar nu ca PPh_3; în schimb este un bun ligand pentru *o*-diclorbenzen şi *o*-clorbenzonitril. Pe de altă parte, tri-*o*-tolilfosfina şi 1,2-bis (difenilfosfino)etan au fost de asemenea ineficienţi pentru cianurarea *o*-diclorbenzenului şi *o*-clorbenzonitrilului.

SAKAKIBARA, Y., OKUDA, F., SHIMOBAYASHI, A., KIRINO, K.' SAKAL, M., UCHINO, N. şi TAKAGI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 6, iun. 1988, p. 1 985—1 990.

E.B.

Oligomerizarea butadienei în soluţie folosind ca iniţiator peroxid de 1-hidroxi-1'-hidroperoxidiciclohexil. S-a studiat sinteza oligomerilor butadienei cu grupe terminale funcţionale, în mediu de toluen şi alcool izopropilic, la temperatura de peste 90°C, folosind ca iniţiator peroxidul de 1-hidroxi-1'-hidroperoxidiciclohexil. S-a cercetat influenţa temperaturii de oligomerizare şi a cantităţii de iniţiator asupra randamentului, masei moleculare şi viscozităţii oligomerilor. Cu ajutorul metodelor chimice şi spectrofotometrice s-a demonstrat prezenţa în oligomerii rezultaţi a grupelor terminale hidroxi şi carboxi. Funcţionalitatea medie numerică pentru grupele hidroxi se înscrie în intervalul de 1,9—2,3 iar, pentru grupele carboxi — în intervalul 0,2—0,4. Introducerea în mediul de reacţie a sulfatului feros sub formă de complex cu Trilon B nu duce la mărirea conţinutului de grupe carboxi în oligomerii obţinuţi, S-au sintetizat oligomeri ai butadienei cu masă moleculară de la 2070 la 4070, cu viscozitate la 25°C de 6,8—11,6 Pa.s; conţinutul de fragmente 1,4-*cis*-1,4-*trans*- şi 1,2- este de 17,6—18,7%, 63,3—65,0% şi, respectiv, 17,4—18,0%. Aceşti oligomeri au caracter de lichide Newton cu energia de activare a curgerii vîscoase de 46—47 kJ/mol. În prezenţă de 1% antioxidant lichid oligomerii sînt stabili în aer pînă la 515°C, iar în mediu inert pînă la 376°C. Ei pot fi reticulaţi cu toluidendiizocianat la temperatura camerei. În acest fel s-au realizat acoperiri cu un grad ridicat de adeziune la suprafeţe metalice şi polimere.

IANKOVA, K., MLADENOV, I., KARADJOVA, T., KOFINOV, P., CERVENPEEV, S. şi STOIEVA, S., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 6, iun. 1988, p. 246—248.

T.A.

INDUSTRIE CHIMICĂ

Relaţie între proprietăţile diverşilor zeoliţi şi comportările lor de adsorbţie a CO_2 în operaţia de adsorbţie cu oscilaţii de presiune. În scopul de a căuta zeoliţi indicaţi pentru separarea CO_2 din amestecuri gazoase conţinînd CO_2, prin adsorbţie cu oscilaţii de presiune (Pressure Swing Adsorption, PSA), au fost studiate relaţiile dintre proprietăţile zeoliţilor şi comportările lor de adsorbţie-desorbţie pentru CO_2. Zeoliţii cu un înalt grad de cristalinitate avînd o arie superficială mare şi structura de pori cu conexiuni tridimensionale s-au dovedit a fi corespunzători pentru separarea de CO_2. Dintre numeroase tipuri de zeoliţi naturali şi sintetici, cabazitul şi 13X au fost cei mai indicaţi pentru scopul urmărit.

INUI, T., OKUGAWA, Y. şi YASUDA, M., Ind. Eng. Chem., Res., **27**, nr. 7, iul. 1988, p. 1 103—1 109.

A.W.

Membrană catalitică pentru reacţie chimică simultană cu separare utilizată pentru o reacţie de dehidrogenare. Cercetarea efectuată de autori a demonstrat posibilitatea atingerii unor conversii peste conversia de echilibru iniţială raportată la condiţiile de alimentare, combinînd efectul de separare selectivă al unei membrane şi acţiunea catalitică a metalelor de tranziţie. S-a studiat comportarea unui reactor dintr-o membrană catalitică conţinînd o membrană tubulară din sticlă Vycor care a fost impregnată cu un catalizator de platină, într-o reacţie model de dehidrogenare a ciclohexanului. Deplasarea echilibrului a fost semnificativă atunci cînd s-a lucrat cu un spaţiu-timp ridicat (spaţiu-timp: $\tau = V_c/F^\circ$, s — unde V_c = volumul total al catalizatorului (membrană catalitică), m^3; F° = debitul volumetric total la alimentare, m^3/s). Simulări numerice folosind un model cu o singură celulă au arătat o bună concordanţă cu datele experimentale. Performaţa reactorului din membrană catalitică a fost comparată teoretic cu cea a unui reactor constînd dintr-o membrană tubulară din sticlă Vycor inertă şi pelete de catalizator în compartimentul de la partea de alimentare. Rezultatul a arătat că reactorul din membrana catalitică a fost superior faţă de reactorul cu membrană inertă în cazuî funcţionării cu spaţiu-timp ridicat, dar a fost mai puţin eficient în operaţiile cu spaţiu-timp mic.

SUN, Y.-M. şi KHANG, S.-J., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 7, iul. 1988, p. 1 136—1 142.

A.W.

Simularea unui calcinator rotativ industrial cu descompunerea minereului trona. Calcinatoarele fac parte din utilajele cu cel mai mare consum energetic, utilizate adesea în procesele de înnobilare şi prelucrare a minereurilor în industria chimică. Ele implică operaţii unitare consecutive şi influenţează în mare măsură calitatea produsului final. Calcinatorul este prevăzut cu o serie de aripioare de ridicare pentru a înlesni contactul eficient al materialelor solide cu fluxul de gaze fierbinţi. Bilanţurile de masă, de componente şi de energie pentru descompunerea endotermă a minereului de trona natural (sescvicarbonat de sodiu) în sodă calcinată duc la un set de ecuaţii diferenţiale intercuplate, nelineare şi o ecuaţie algebrică, pentru a căror rezolvare se dă un algoritm. Simulările în condiţii statice ale temperaturii curentului de gaze fierbinţi, temperaturii şarjei solide, temperaturii pereţilor interiori ai cuptorului şi ale calităţii produsului prezintă o

bună concordanţă cu datele de funcţionare a instalaţiei şi confirmă problemele ivite la supraîncălzirea pereţilor experimentate anterior. Se fac de asemenea, unele propuneri utile pentru o cît mai bună exploatare a calcinatorului.

KIM, N. K., SRIVASTAVA, R. şi LYON, J., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 7, iul. 1988, p. 1 194—1 198.

A.W.

Evaluarea variantelor de cuplare pentru instalaţii de uscare în pat fluidizat şi de uscare prin granulare. Instalaţiile de uscare după procedeul cu pat fluidizat se caracterizează printr-un intensiv schimb de masă şi de căldură între materialul care trebuie uscat şi aerul de uscare. De aici rezultă echipamente cu dimensiuni mai reduse ale uscătorului, un necesar mai mic de loc şi cheltuieli mai reduse pentru investiţii. În articol sînt elaborate şi evaluate, din punct de vedere ingineresc şi economic, criteriile de apreciere pentru diferite variante de cuplare a unor instalaţii de uscare în pat fluidizat şi de uscare prin granulare. Cercetările se referă la produse umezite cu apă. Proprietăţile specifice ale materialelor, cum sînt structura capilară, apa legată chimic, porozitatea, structura fibroasă, higroscopicitatea, au fost stabilite după atingerea gradului de saturare a mediului de uscare, după trecerea acestuia prin patul fluidizat. S-a testat ca variante curenţi de aer cu circulaţie continuă, în amestec şi în circuit, realizaţi cu ajutorul unor clapete-fluture. Variantele de cuplare au fost modelate. În funcţie de tipul de cuplare ales, au fost stabilite apoi caracteristicile procesului, precum şi costurile de funcţionare. Studiul variantelor efectuat pentru cuplarea instalaţiilor de uscare în pat fluidizat şi de uscare prin granulaţie au reliefat că funcţionarea cu aer mixt (circulaţie parţială), faţă de funcţionarea continuă, uzuală, necesită costuri mai mici de funcţionare, în timp ce costurile de investiţii sînt aproape de loc influenţate. Pentru temperaturi ale mediului de uscare peste 140°C, uscarea cu abur supraîncălzit este cea mai economică. Funcţionarea cu circulaţia în circuit micşorează durata de încălzire la pornire şi cea pentru îndepărtarea umidităţii din instalaţie, la terminare. Micşorarea cantităţii de aer rezidual la funcţionarea cu circulaţie parţială este favorabilă şi din punctul de vedere al poluării instalaţiilor de uscare.

GALL, R., KRÜGER, G. şi RÜMPLER, K., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 8, aug. 1988, p. 344—348.

E.B.

Contribuţie la proiectarea unor extractoare lichid-lichid cu corpuri de umpluturi dispuse neregulat, pentru sisteme cu tensiune interfacială mare. Se face o comparaţie, în ceea ce priveşte capacitatea de încărcare şi eficienţă, între inele Hiflow de 20, 25, 35 mm, din ceramica şi material plastic (polipropilenă, notată PP), întroduse cu succes la rectificări şi adsorbţii, şi şeile Intalox, folosite uzual. Ca principii teoretice se discută: transferul de masă în fază continuă în coloane cu umplutură pentru curgerea lentă de picături, cu deducerea formelor de calcul; transferul de masă în fază dispersă în coloane cu umplutură, cu deducerea formulelor de calcul; rezistenţa totală la transferul de masă. Ca sisteme de testare s-au ales: toluen—apă, apă—toluen, toluen—acid acetic—apă şi toluen—acetonă—apă. Cercetările cu corpuri de umplutură din ceramică, dispuse neregulat, au arătat că direcţia schimbului de masă influenţează puternic transportul de masă. Inele Hiflow din PP, dispuse neregulat, nu manifestă proprietăţile corpurilor de umplutură din ceramică sau din metal, pentru ambele direcţii de transfer obţinîndu-se aceleaşi valori pentru constantele din relaţii. Experienţele au arătat o mai mare eficienţă şi, practic, aceeaşi capacitate la inele Hiflow de 20 mm, în comparaţie cu şeile Intalox de 25 mm.

MACKOWIAK, J. şi BILLET, R., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 8, aug. 1988, p. 339—344.

E.B.

Extracţia supercritică. Extracţia cu fluide supercritice este un proces care s-a răspîndit ca tehnică de separare a substanţelor relativ nevolatile, ca o alternativă a metodelor tradiţionale de extracţie şi distilare. Avantajele acestui proces derivă din modificarea proprietăţilor solvenţilor la temperaturi şi presiuni superioare punctului critic. Solubilitatea multor substanţe puţin volatile într-un fluid supercritic este cu două la şapte ordine de mărime superioară celei pentru acelaşi solvent în condiţii subcritice. Principalele aplicaţii ale acestei tehnici se întîlnesc în industria alimentară, în chimia fină şi cea farmaceutică, în care este necesară obţinerea de produse cu grad ridicat de puritate. Solventul cel mai utilizat este dioxidul de carbon, care nu este toxic, este ieftin şi are o temperatură critică mică (31°C). Alţi solvenţi utilizaţi sînt apa, amoniacul, protoxidul de azot, pentanul, acetona, alcoolii etc. Costul ridicat al investiţiilor limitează aplicarea acestui proces la instalaţiile de capacitate mică pentru obţinerea produselor cu valoare ridicată. Se face o trecere în revistă a utilizării acestui proces în procedeele de hidrogenare a cărbunilor, regenerare a cărbunelui activ, tratarea polimerilor, purificarea substanţelor organice şi extracţia cofeinei, substanţelor aromatice, uleiurilor vegetale, nicotinei, piretrului.

LAVORATO, G., Riv. dei Comb., 42, nr. 7, iul. 1988, p. 190—199.

T.S.

Mărirea performanţei coloanelor prin introducerea unei unităţi de schimb de mase. Pentru concomitenta îmbunătăţire a limitei superioare a domeniului de lucru al unei coloane, a flexibilităţii şi a acţiunii de saparare a fost dezvoltată, pentru unele cazuri, unitatea de schimb de masă, ca element care măreşte performanţa, la procese termice de separare în coloane cu talere. Ea este deosebit de adecvată la reconstrucţii, dar poate fi aplicată şi pentru înlocuirea, respectiv completarea, unor talere de coloană, cu largă recuperare a elementelor de talere existente. Această unitate de schimb de mase este o combinaţie de taler de coloană, umplutură de coloană şi separator. În articol se discută configuraţia şi modul de funcţionare ale unităţii, cu indicarea avantajelor pe care le prezintă. În continuare sînt date indicaţii cu privire la rezultatele obţinute la o staţie experimentală, cu sistemul aer—apă. Paralel cu testele hidraulice. cu staţia experimentală, au fost efectuate pregătirile primei aplicaţii industriale, care a intrat în funcţiune în 1984. În 1986 a fost realizată a doua aplicaţie industrială. Sînt discutate avantajele realizate cu ajutorul unităţii de schimb de masă, la cele două aplicaţii industriale.

ANDREAS, J., MÜLLER. J., SCHOBER, G., KELLER, J. şi HOPPE, K. Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 8, aug. 1988, p. 336—339.

E.B.

Optimizarea pe bază de computere a instalaţiilor de rectificare în industria chimiei grăsimilor. Calculele pentru proiectarea optimă a instalaţiilor de rectificare construite după principiul Convapor (condensare-vaporizare) necesită un apreciabil consum de calcule în cazul unor amestecuri multicomponente. Acest consum poate fi mult redus dacă algoritmii necesari sînt programaţi pentru computer. Pentru îmbogăţirea unor compuşi sterolici în reziduurile de la distilare a fost dezvoltat un complex de instalaţii a cărei parte esenţială este un rectificator construit după principiul Convapor. Prin acest principiu de funcţionare, pierderile de presiune au devenit minime în întreaga instalaţie de rectificare. Printr-o potrivire judicioasă a conducerii fazelor, randamentul a putut fi mărit cu circa 40% şi necesarul de materiale (pentru aparatură, construcţie şi schelet) a fost redus cam cu 60%. Prin introducerea unor programe de computer pentru calcularea echilibrelor de faze, factorilor pentru eficienţa separării, fluxurilor masice, temperaturilor etc. a fost realizată o minimalizare a instalaţiei cu ajutorul computerilor. Calculele de optimizare sînt posibile numai atunci cînd se ţine seamă de toate condiţiile de proces, referitoare atît la produse, cît şi la instalaţie. Toate discuţiile referitoare la principiul rectificării, avantajele rectificatorului Convapor, calcularea instalaţiei etc. au fost făcute în cazul instalaţiei pentru îmbogăţirea în compuşi sterolici în reziduul de rectificare.

GASSER, G., VOSS, B. şi GUTWASSER, H., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 8, aug. 1988, p. 333—336.

E.B.

Modelarea unui fotoreactor gaz—lichid în formă de rezervor iradiat din fund. 1. Teorie. S-a studiat un fotoreactor semicontinuu, în formă de rezervor, iradiat de jos. Sistemul de emitere a radiaţiilor este o sursă tubulară aşezată în axul focal al unui reflector parabolic. Pentru aplicarea modelului s-a utilizat o reacţie consecutivă în lanţ: clorurările gaz—lichid de tricloretilenă şi pentacloretan. Modelul prezintă ecuaţiile de bilanţ de masă în interiorul lichidului considerînd două stări de amestecare; radicali liberi amestecaţi perfect şi radicali liberi neamestecaţi. Se obţine un sistem de ecuaţii integrodiferenţiale de ordinul întîi cu valori iniţiale, care este apoi rezolvat numeric. Diferenţele dintre conversiile prevăzute pe baza celor două modele sînt analizate în funcţie de grosimea optică a mediului. Se constată că cele două modele coincid numai dacă densitatea optică este neglijabilă şi că, în general, conversiile obţinute cu radicali liberi în stare de perfectă amestecare sînt întotdeauna mai ridicate decît cele prevăzute pentru radicali liberi în stare neamestecată.
2. Experienţe. S-a efectuat verificarea experimentală a modelelor elaborate în partea I, prin fotoclorurarea tricloretilenei şi a pentacloretanului în soluţie de tetraclorură de carbon. S-a studiat subregimul dominant pentru fiecare reacţie, constatîndu-se că clorurarea tricloretilenei se află într-un subregim difuzional, iar clorurarea pentacloretanului se află în cea mai mare parte într-un subregim cinetic. S-a efectuat apoi o comparaţie între valorile experimentale şi cele obţinute prin modelele teoretice. Concordanţa găsită în treapta de adiţie se poate atribui numai cunoaşterii parametrilor de transfer de masă. În schimb, concordanţa găsită în treapta de substituţie se datorează în cea mai mare parte evaluării corecte a vitezei de reacţie şi, astfel, prin viteza de iniţiere, prevederii corespunzătoare a vitezei volumetrice a absorbţiei de energie radiantă. S-a constatat că este posibilă atingerea unui randament de aproape 100% pentru pentacloretan. În anumite condiţii se poate anticipa că, pentru reacţiile studiate, nu este necesară utilizarea unor surse de radiaţii puternice şi nici a sticlei de cuarţ, cea de Pyrex fiind suficientă pentru intrarea radiaţiilor.

ALFANO, O. M. şi CASSANO, A. E., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 7, iul. 1988, p. 1 087—1 095 şi 1 095—1 103.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Studii privind obţinerea carbonatului de calciu pentru industria farmaceutică. Cercetarea a avut ca scop elucidarea posibilităţii utilizării soluţiilor reziduale de la obţinerea carbonatului de sodiu prin metoda Solvay pentru sinteza carbonatului de calciu de tip calcit destinat industriei farmaceutice. În calitate de materii prime s-au folosit soluţia reziduală de la distilare (DS), care conţine $CaCl_2$ şi NaCl, soluţia de la stropirea colectorului de la uscătoarele de sodă (MCC), care conţine Na_2CO_3 şi $NaHCO_3$, şi parţial, o soluţie de sodă. S-a cercetat influenţa ordinei de adăugare a soluţiilor, a concentraţiei ionilor Ca^{2+} şi CO_3^{2-} în soluţii, a temperaturii şi condiţiilor hidrodinamice asupra indicatorilor principali de calitate, cum ar fi puritatea şi greutatea în vrac a produsului afînat şi tasat. S-a constatat că rezultate optime se obţin la adăugarea soluţiei MCC la soluţia de DS, la concentraţii reduse de ioni CO_3^{2-} şi Ca^{2+} (de circa 0,30 şi, respectiv, 0,50 mol/l), la temperatura de 313 K. Timpul de agitare (cu agitator elice cu turaţia de 500 ture/min.) după terminarea dozării a fost de 15 min. Cercetarea continuă în vederea găsirii unor substanţe terţe necesare pentru iniţierea precipitării carbonatului de calciu.

TRYPUC, M. şi BUCZKOWSKI, R., Przem. Chem., 67, nr. 5, mai 1988, p. 237—240.

T.A.

Cercetarea electrolizei cu membrană a clorurii de sodiu într-o instalaţie model. Cercetările efectuate au confirmat superioritatea electrolizei clorurii de sodiu cu membrană faţă de metoda cu mercur, ca fiind mai simplă tehnologic şi oferind mai multă siguranţă. Cu membrane Nafion 315 s-a obţinut o soluţie de NaOH de circa 20% cu un randament de curent în jur de 85%. Folosind membranele moderne Nafion din „seria 900" se pot realiza soluţii de NaOH de circa 35% cu un randament de curent de 95—96%. Soluţia de NaOH este de puritate ridicată conţinînd circa 0,003—0,004% NaCl şi 0,00004% Fe_2O_3 şi neconţinînd clorat şi sulfat de sodiu. După concentrarea soluţiei pînă la circa 45% NaOH calitatea ei se încadrează în condiţiile normelor din R.P.P. La anod rezultă clor de 98,0—98,5% în volume cu un conţinut de 1,2—1,5% în volume O_2.

DYLEWSKI, R., PISARSKA, B., FOKSA, J., MOSKALA, J. şi CEBULSKI, A., Przem. Chem., 67, nr. 6, iun. 1988, p. 288—290.

T.A.

Combinaţii ale pămînturilor rare de puritate ridicată utilizate în electronică şi fabricarea laserelor. Combinaţiile pămînturilor rare se utilizează în electronică pentru fabricarea luminoforilor, feritelor de microunde, magneţilor permanenţi, conductorilor ceramici monolitici, fibrelor optice, lămpilor fluorescente, microprocesoarelor şi laserelor. S-au pus la punct cîteva metode eficiente de separare a lantanului şi lantanidelor uşoare precum şi de obţinere a La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 şi Y_2O_3 de înaltă puritate folosind: 1) metoda de extracţie pentru obţinerea combinaţiilor ceriului; 2) precipitarea fracţionată pentru obţinerea La_2O_3; 3) cromatografia de schimb ionic cu diferiţi eluenţi, pentru obţinerea Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 şi Y_2O_3 şi 4) o metodă de obţinere a sulfatului de ceriu (IV) de puritate deosebită. Cu ajutorul metodelor elaborate s-au preparat cîteva zeci de kilograme de oxizi şi săruri ale pămînturilor rare pentru industria electronică din Polonia.

BRZYSKA, W., BRANDEL, B. şi ZYTOMIRSKI, S., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 6, iun. 1988, p. 262—265.

T.A.

Sinteza şi utilizările răşinilor inden-cumaronice. Răşinile tehnice inden-cumaronice sînt polimeri micşti de inden, cumaronă, stiren şi omologii lor alchilaţi. Aceste răşini sînt în general polimeri cu masă moleculară mică, cu culori variabile de la galben deschis la brun închis şi de obicei sînt tari şi fragile. Se utilizează frecvent cu materialele care formează pelicule, inclusiv cauciucul natural şi sintetic. Sînt prezentate progresele recente în producerea acestui tip de răşini bazate pe îmbunătăţirea tehnicilor de selecţie a materiilor prime şi evaluare a purităţilor cît şi prin înlocuirea polimerizării cationice cu noua tehnică de polimerizare radicalică.

PRASAD, H. L. şi BHATTACHARYA, J. Sci. Ind. Res., 46, nr. 11, noiemb. 1987, p. 505—511.

T.S.

Deşeuri industriale ca sursă de steroli. S-a examinat conţinutul de steroli şi derivaţi ai lor în următoarele deşeuri industriale: pămînturi decolorante uleioase, substanţe volatile de la dezodorizarea uleiurilor, reziduuri de la distilarea uleiului de tal, reziduuri de la distilarea acizilor graşi bruţi animali şi vegetali. S-a determinat de asemenea cantitatea de steroli care apar direct în materii prime ca uleiul de rapiţă cu conţinut scăzut, respectiv ridicat de acid erucic şi în uleiul de tal. S-a evaluat compoziţia calitativă a sterolilor conţinuţi în asemenea materii prime. Se prezintă avantajele economice ale obţinerii sterolilor din aceste surse pentru scopurile industriei cosmetice şi farmaceutice.

MINORSKA, A. şi MAZGAJSKA, I., Fat Sci. Technol., 90, nr. 6, iun. 1988, p. 231—233.

A.W.

COROZIUNE

Măsurarea ruginirii sub peliculele de straturi acoperitoare neaderente. Cu ajutorul metodei determinării rezistenţei se poate măsura nedestructiv coroziunea oţelului sub stratul acoperitor, prin reglarea permeaţiei stimulatorilor de coroziune (în cazul de faţă apă şi/sau oxigen) prin strat. Se determină influenţa efectului de barieră al straturilor asupra formării de rugină sub ele. Se evită măsurarea permeaţiei stimulatorilor de coroziune prin pelicule nedepuse. În felul acesta există

posibilitatea de se determina atît influenţa stratului protector (tipul liantului, natura şi cantitatea pigmentului, grosimea stratului), cît şi cea a mediului agresiv (temperatura apei, expunerea continuă sau alternantă la apă, etc.). În condiţiile încetării aderenţei apare o puternică influenţă a liantului asupra coroziunii controlate prin permeaţie, sub stratul acoperitor. Au fost găsite diferenţe între vitezele de coroziune de peste un ordin de mărime. S-a putut demonstra şi influenţa naturii şi a cantităţii pigmentului prin exemplul straturilor din răşină alchidică. Pentru acestea din urmă s-a găsit o dependenţă aproximativ lineară între viteza de coroziune şi valoarea reciprocă a grosimii stratului. Au fost obţinute date asupra relaţiei dintre formarea ruginii sub stratul acoperitor şi temperatura apei, ca mediu agresiv, precum şi indicaţii privind mecanismul coroziunii sub stratul acoperitor la încetarea aderenţei, în condiţiile expunerii continue şi alternante la apă. Aceste date ridică însă o serie întreagă de noi probleme ce urmează a fi elucidate.

KAISER, W.-D., Korrosion, **19**, nr. 3, 1988, p. 141—152.

A.W.

Coroziunea şi fragilitatea datorită hidrogenului la oţelul deformat, cu un conţinut ridicat de carbon şi eficacitatea protecţiei prin inhibitori. S-a studiat influenţa deformării elastice asupra comportării electrochimice şi a fragilităţii acide a oţelului cu un conţinut ridicat de carbon, în acid sulfuric conţinînd diferiţi inhibitori. S-au evaluat vitezele de coroziune şi adsorbţia de inhibitor pe electrozi sub sarcină şi fără sarcină. Informaţiile privind influenţa deformării asupra fragilităţii oţelului datorate hidrogenului au fost obţinute prin testare mecanică şi prin microfotografii SEM (= microscopie electronică cu fascicol de explorare). Principalele constatări făcute au fost următoarele: 1. Influenţa hidrogenului asupra fragilizării oţelului cu un conţinut ridicat de C creşte, cînd oţelul este deformat elastic. Sarcina constantă aplicată pe electrozi modifică viteza de reacţie a dezvoltării de hidrogen în acizi. Hidrogenul format pe suprafaţa metalului pătrunde în metal nu numai prin difuziune, ci şi prin transportul lui pe traseul defectelor apărute. 2. Una din căile evitării fragilizării prin hidrogen a oţelului este utilizarea inhibitorilor. La oţelul deformat, eficacitatea inhibitorilor este considerabil micşorată, căci prin deformare se formează un mare număr de „centre active" noi pentru declanşarea degajării de hidrogen. Capacitatea unui inhibitor de a reduce viteza de reacţie a formării de hidrogen este un criteriu esenţial, dar nu unic al alegerii lui: mai sînt necesare şi testări sub solicitare mecanică. 3. La oţelul deformat cu un conţinut ridicat de C trebuie luat în consideraţie rolul suprafeţelor-limită ferită/cementită ca bariere ale deplasării defectelor şi ca centre pentru segregarea hidrogenului.

SHEIN, A. B., Korrosion, **19**, nr. 3, 1988, p. 130—140.

A.W.

Acţiunea elementelor de aliere şi însoţitoare asupra proprietăţilor de pasivare ale tipului de oţel $\times$ **8CrNiTi 18·10.** Influenţa Cr, Ni, Mo, Cu, Mn şi S în cadrul paletei largi a oţelului inoxidabil de tip X8CrNiTi18.10 asupra proprietăţilor esenţiale de coroziune a fost urmărită cantitativ prin determinarea valorilor densităţii curentului de pasivare, lg j_p, ale potenţialelor de coroziune în puncte, $U_{L(s)}$ respectiv $U_{L(n)}$ în soluţie acidă respectiv neutră şi ale *p*H-lui de depasivare, pH_{dep}. Influenţa pozitivă a elementelor metalice studiate asupra favorizării rezistenţei la coroziune în puncte în soluţii acide şi neutre, precum şi asupra rezistenţei la fisurarea corozivă creşte în aceeaşi ordine ca şi influenţa lor asupra comportării de autopasivare. Acţiunea favorabilă a elementelor însoţitoare Mo şi Cu asupra proprietăţilor de coroziune poate fi utilizată pentru a reduce conţinuturile elementelor de aliere Ni şi Cr.

RIEDEL, G., VOIGT, CH., WERNER, H., GÜNZEL, M., SKUIN, K. şi ERKEL, K.-P., Korrosion, **19**, nr. 3, 1988, p. 122—129.

A.W.

Unii coloranţi azoici ca inhibitori de coroziune pentru aluminiu în soluţii aspoase de acid clorhidric. Dizolvarea aluminiului este influenţată prin adăugarea unor compuşi azoici. Influenţa a fost studiată prin tehnici termometrice, de determinare a piederii în greutate şi gazometrice. Cele trei metode au dat aceeaşi ordine a eficienţei de inhibare. Gradul de dizolvare a aluminiului depinde de natura, de proprietăţile chimice şi de concentraţia compuşilor azoici. Gradul de acoperire a suprafeţei (θ) de către compuşii azoici adsorbiţi este determinat din valorile RN (= indicele de reacţie). Acesta este definit prin ecuaţia $RN = (T_m - T_i)/t$, în $°C.min^{-1}$, unde T_m respectiv T_i sînt temperatura maximă, respectiv cea iniţială, iar t este timpul necesar pentru atingerea temperaturii T_m. Relaţia dintre θ şi RN este: $\theta = 1 - RN/RN_0$, unde RN, respectiv RN_0, sînt valorile indicelui de reacţie cu şi fără inhibitor. Rezultatele astfel obţinute concordă cu izoterma de adsorbţie a lui Langmuir. Aceasta indică faptul că valorile RN pot servi la determinarea inhibării relative a coroziunii. Se discută influenţa compoziţiei chimice a inhibitorilor.

FOUDA, A. S., ABU EL-NADER, A. M., MOUSSA, M.N.H. şi SHEHATA, I. S., Korrosion, **19**, nr. 3, 1988, p. 153—161.

A.W.

DIVERSE

Cinetica de creştere a Debaryomyces hansenii pe hidrolizate acide de la reziduuri de citrice. Studiul prezentat are drept scop principal producerea unei biomase microbiene, pornind de la hidrolizate acide din pastă de citrice, şi determinarea influenţei produse de concentraţia iniţială a substratului asupra parametrilor stoechiometrici şi cinetici caracteristici tulpinei microbiene examinate. Ca materie primă s-a folosit o pulbere obţinută din paste de citrice, iar ca tulpină s-a ales Debaryomyces hansenii. A fost variată concentraţia iniţială a glucozei echivalente (S_0). Rezultatele obţinute au dus la o serie de concluzii: procesul de fermentaţie a hidrolizatului acid din reziduuri de citrice poate fi schematizat printr-o ecuaţie care nu prevede formarea unor compuşi metabolici intermediari; coeficientul de consum de azot amoniacal pe unitate de biomasă produsă descreşte liniar cu creşterea lui S_0, ca o consecinţă a faptului că tulpina foloseşte nu numai azotul amoniacal, ci şi azotul conţinut în amino-acizi rezultaţi prin degradarea, pe cale acidă, a proteinelor conţinute iniţial în reziduurile de citrice; viteza de creştere a D. hansenii poate fi descrisă în mod satisfăcător folosind un model cinetic de pseudo-prim ordin în raport cu concentraţia substratului utilizat, constanta cinetică a acestui model fiind puternic corelată de S_0. Pe de altă parte, coeficienţii stoechiometrici sînt rezultaţi practic independent de S_0.

MORESI, M., DI NANNI, S., DELLI COLLI, G. SEBASTIANI, E. şi SPINOZI, M., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 7—8, iul.-aug. 1988, p.58—63.

E.B.

Materiale compozite noi pe bază de talaş şi rumeguş. S-au cercetat noi materiale compozite pe bază de talaş de grosime 1—1,5 mm, lăţime 1—5 mm şi lungime 5—25 mm şi rumeguş cu dimensiunile de 1—5 mm, legate cu răşini fenolformaldehidice şi PVC. Proprietăţile materialelor compozite obţinute prin combinarea lemnului cu plastomerii amintiţi se explică în multe cazuri ca rezultat al unor efecte sinergetice nete. Utilizarea acestor materiale depinde în primul rînd de proprietăţile lor fizico-chimice, dar un rol important îl au şi parametrii economici. Unele tipuri de materiale compozite pe bază de deşeuri lemnoase adesea concurează cu materialele convenţionale folosite în construcţii de maşini, construcţii, industria de mobilă etc. Atenţie deosebită se acordă utilizării noilor materiale compozite în construcţii de maşini şi construcţii.

KUPCINOV, B. I., BARSUKOV, V. G., ŞAPOVALOV, V. M. şi RODNENKOV, V. G., Plasty a Kaučuk, **25**, nr. 5, mai 1988, p. 136—138

T.A.

Cercetarea caracteristicilor fibrelor optice aliate cu oxid de bor. S-au preparat fibre optice în care învelişul protector al miezului a fost aliat cu B_2O_3 şi s-a cercetat influenţa acestuia asupra caracteristicilor geometrice, mecanice şi de transmisie a luminii a fibrelor rezultate. Pe baza măsurătorilor efectuate s-a constatat că, deşi se observă şi unele efecte pozitive, oxidul de bor duce la obţinerea unor fibre cu proprietăţi inferioare şi nu poate fi recomandat drept componentă pentru prepararea acestora.

VASILIEVA, K. şi VELICIKOV, V., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 5, mai 1988, p. 198—199.

T.A.

Cristale lichide din agenţi tensioactivi. Agenţii tensioactivi formează cu apa faze de cristale lichide liotrope, a căror structură depinde de geometria moleculei substanţei active pe suprafaţa limită, precum şi de raporturile de concentraţii. Trecerile de faze în sistemele agent tensioactiv—apă sînt legate de modificări drastice ale proprietăţilor optice şi reologice. Pe baza unor exemple ilustrative din domeniile cosmetică, farmacie, spălare şi curăţire se prezintă importanţa proprietăţilor fizico-chimice ale fazelor cristaline lichide pentru utilizarea practică a agenţilor tensioactivi.

SCHAMBIL, F., PAASCH, S. şi SCHWUGER, M. J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114**, nr. 8, 5 mai 1988, p. 295—300.

A.W.

Săpunuri — comportarea la spălare, efecte de spălare şi degradabilitate. În legătură cu cererea de detergenţi lipsiţi de fosfaţi, inofensivi pentru apele naturale, s-a propus pentru spălarea materialelor textile utilizarea săpunului ca o alternativă la detergenţii din comerţ. La spălarea în apă dură, acizii graşi din săpun formează, în cazul proporţiei stoichiometrice 1 mol calciu: 2 moli acid gras, săpunuri de calciu nedorite. Numai un exces de săpun devine eficient pentru spălare. Comparînd eficacitatea de spălare a săpunului şi a unor amestecuri de săpun/zeolit/perborat cu un praf de spălat fără fosfat şi cu fosfat, la săpun se constată efecte de spălare relativ bune. La degradarea biologică a agenţilor tensioactivi se poate face o distincţie între degradarea primară, degradarea finală şi sesizarea analitică a produselor iniţiale şi intermediare. Degradarea săpunului s-a urmărit prin cromatografie de gaze constatîndu-se că fracţiunile dizolvate ale acizilor graşi din săpun, respectiv săpunul de calciu dizolvat, se degradează uşor, spre deosebire de partea nedizolvată a săpunului de calciu. Agenţii tensioactivi de sinteză ca laurilsulfatul şi alchilsulfonatul linear, secundar, manifestă o degradabilitate biologică la fel de bună, respectiv mai bună, ca şi acizii graşi din săpun. Acizii graşi reprezintă produse ale metabolismului celulelor bacteriene şi sînt prezenţi în mod natural în nămolul activ, drept componente caracteristice cu lipide. În rezumat, pentru spălarea materialelor textile în maşinile de spălat automate, nici fulgii de săpun, nici amestecurile de săpun/zeolit, nici combinaţiile de săpun şi sodă nu par să fie o soluţie mai bună decît detergenţii din comerţ, formulaţi în mod corespunzător. La spălarea exclusiv cu săpun, dezavantajele constau în primul rînd în pierderile mari prin formarea săpunului de calciu în apă dură şi în efectele de spălare secundare slabe.

BRÜSCHWEILER, H., SCHWAGER, F. şi GÄMPERLE, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse **114**, nr. 8, 5 mai 1988, p. 301—307.

A.W.

Curăţirea suprafeţelor minerale. La curăţirea materialului din piatră al clădirilor şi monumentelor, sarcina de bază este de a curăţa suprafaţa de piatră fără a o vătăma, iar apoi de a proteja suprafaţa împotriva unor efecte dăunătoare adiţionale. În articol, curăţirea se defineşte ca o operaţie avînd drept scop refacerea stării iniţiale a suprafeţei. Ca substraturi se deosebesc cele minerale artificiale (din această categorie făcînd parte betonul, stucatura, clincherul, grezia) şi pietrele de construcţie naturale. În funcţie de *p*H-ul substratului, de tipul de liant, de capilaritatea, respectiv porozitatea, şi locul de amplasare a construcţiei se produc impurificări tipice, care sînt expuse în articol. Ca procedee de curăţire se disting cele pe cale uscată şi cele pe cale umedă. Din prima categorie fac parte sablarea şi curăţirea cu ultrasunete. Printre procedeele umede, figurează cele fără substanţe chimice (de lungă durată) şi de scurtă durată), procedeele care folosesc paste de curăţire a pietrei şi decaparea cu solvenţi organici. Ca aparatură se menţionează numai cea privind curăţirea sub înaltă presiune. Separat se discută îndepărtarea înscripţiilor care murdăresc monumentele, precum şi a resturilor apărute la operaţiile de curăţire. În final se face recomandarea de: chimicale, în lumina necesităţii şi economicităţii.

REUL, H. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114** (84), nr. 8, 5 mai 1988, p. 331—334.

A.W.

Evoluţia membranelor. Dacă se examinează influenţa colesterolului asupra proprietăţilor fizice ale membranelor biologice, se poate ajunge la concluzia că, în toate cazurile, colesterolul creşte grosimea straturilor duble a membranelor fluide fără a produce mărirea apreciabilă a fluidităţii membranei. La concentraţii suficient de mari de colesterol, tranziţia de fază cristalină gel—lichid este complet eliminată în amestecul fosfolipide—colesterol şi amestecul are proprietăţile unui lichid bidimensional pe un interval mare de temperaturi. Se poate lansa ipoteza că evoluţia colesterolului şi a sterolilor într-o atmosferă bogată în oxigen produce constrîngeri fizice asupra proprietăţilor membranei, ceea ce face posibilă manifestarea unor noi forţe evoluţionare.

MYER BLOOM, MOURITSEN, O. G., Can. J. Chem., **66**, nr. 4, apr. 1988, p. 706—712.

T.S.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă — 133, Bucureşti

Index 44304

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide knownu trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

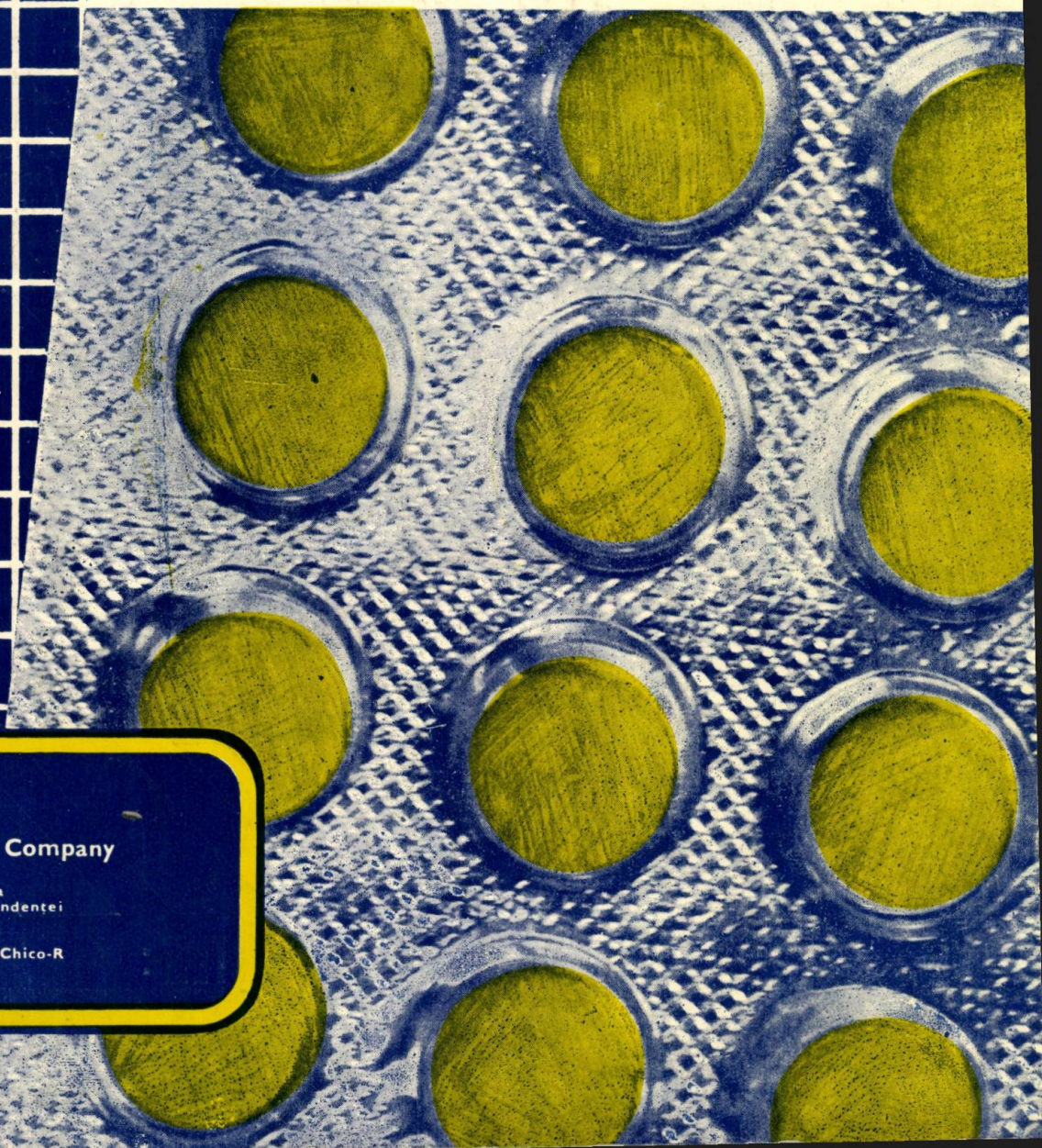
Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1 — 74
Phone: 15.60.51/15.60.52 ● Telex: 11184/11697 Danex-R

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN VORLD-WIDE

1989 AUG 10

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

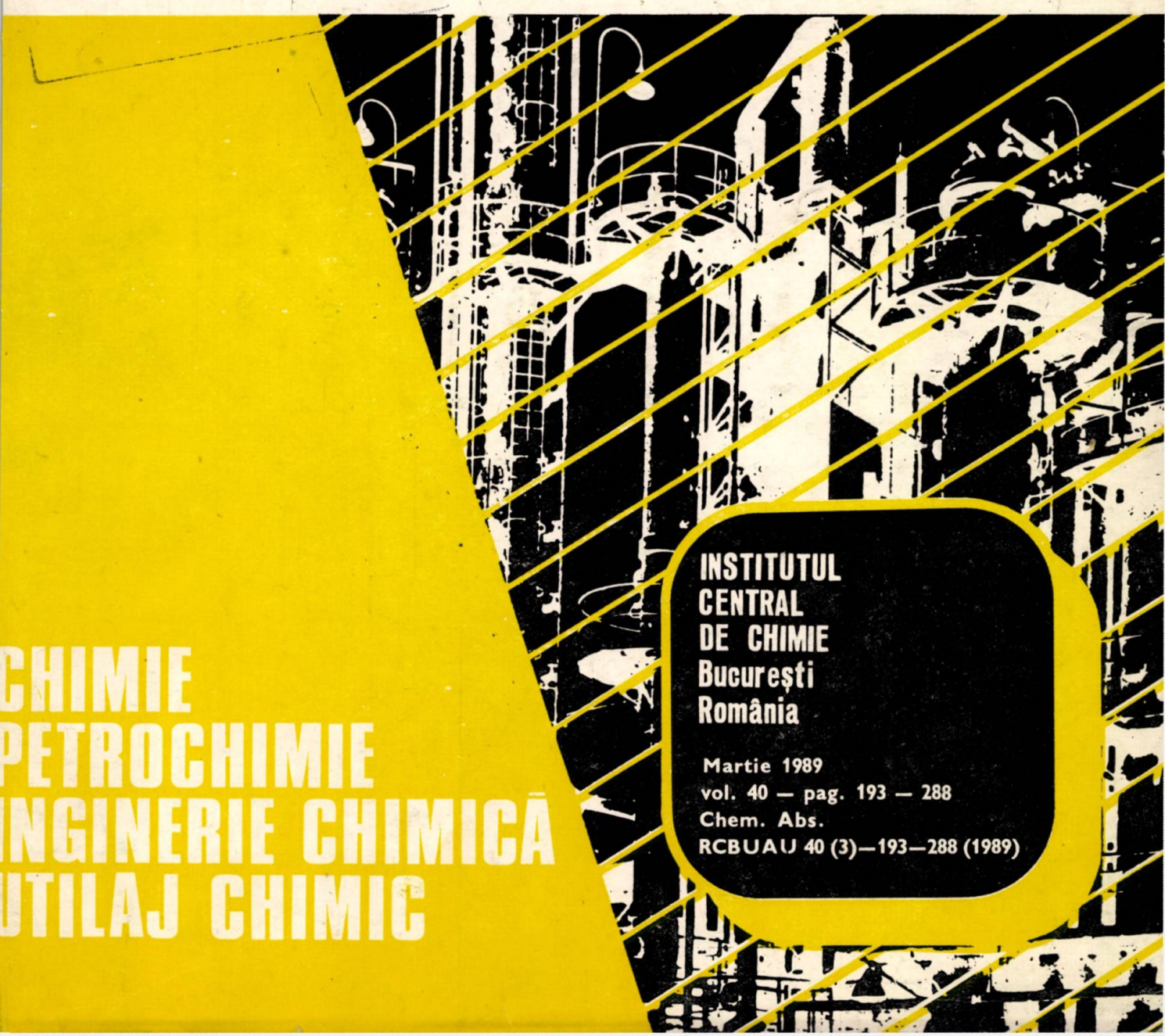
E 1446

3.89

REVISTA DE CHIMIE

REFERÁLVA

R 1989 -06- 23



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Martie 1989
vol. 40 — pag. 193 — 288
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (3)—193—288 (1989)

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 25 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and artiflcial fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

martie 1989
vol. 40, pag. 193 — 288
Chem. Abs.:
RCBUAU 40 (3) 193 — 288
(1989)

3

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef);
VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie);
MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

G. C. MOISIL şi M. GARTNER
Elipsometria sistemelor stratificate 197

I. RĂDOI, C. DAMINESCU, G. MUSCA, N. VASZILCSIN şi Z. POPA
Sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea formaldehidei 202

I. SEBE, A. PANAITE şi S. TASE
Coloranţi azoici acizi derivaţi ai acidului difenilamino-4-sulfonic 209

A. VASILE, N. IORGA şi M. CRUCEANU
Stabilitatea termică a zeoliţilor înalt-silicioşi ZSM—5 213

N. AELENEI, S. PETRESCU şi V. MUCEA
Proprietăţi fizice ale sistemului $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ 217

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Optimizarea filtrării. VI. Determinarea suprafeţei de filtrare şi a diferenţei de presiune pentru filtre nuce şi cu elemente verticale 221

A. JAKAB
Optimizarea unor procese tehnologice folosind metoda Monte Carlo 228

S. PETRESCU şi R. Z. TUDOSE
Transfer de masă la dizolvarea solidelor. III. Tehnica sedimentării — cinetica 237

O. G. NEGRU
Transferul termic în stratul fix. I. Calculul parametrilor transferului termic radial 244

I. S. ANCA şi M. LAZĂR
Amplasarea tridimensională a utilajelor prin interactivitate grafică 249

C. SÂRBU şi C. MĂRUŢOIU
Utilizarea entropiei informaţionale diferenţiale în cromatografia pe strat subţire 253

R. IONESCU, A. VANCU, N. BÂRSAN şi M. MOTRONEA
Determinarea corespondenţei dintre concentraţia etanolului în soluţii apoase şi cea în vapori cu ajutorul senzorilor cu SnO_2 256

R. KUZMAN-ANTON, M. PÂRLEA, R. RĂUŢIU şi M. GEANTĂ
Studiul fizico-chimic al unei ape termale, în vederea recuperării unor elemente utile 259

V. COCHECI, G. BURTICĂ, E. LUNGU, S. MASU şi C. BOGATU
Eliminarea unor impurificatori organici din apă cu ajutorul tufului vulcanic 262

SCURTE COMUNICĂRI

A. PAVEL
Fragilizarea tubulaturii serpentinelor cuptoarelor de rafinărie RC şi DAV 266

Biotehnologie 268 ● Brevete 236 ● Documentare 279 ● Noutăţi pe meridiane 270 ● Recenzii 196, 212, 216, 227, 261, 267

CONTENTS

G. C. MOISIL, M. GARTNER

Ellipsometry of Bedded Systems 197

I. RĂDOI, C. DAMINESCU, G. MUSCA, N. VASZILCSIN, Z. POPA

Synthesis of Ethyleneglycol by Formaldehyde Electrohydrodimerization 202

I. SEBE, A. PANAITE, S. TASE

Acid Azoic Dyes-Derivatives of Diphenylamine-4-Sulphonic Acid 209

A. VASILE, N. IORGA, M. CRUCEANU

Thermal Stability of Highly Siliceous ZSM-5 Zeolites 213

N. AELENEI, S. PETRESCU, V. MUCEA

Physical Properties of the $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ System 217

O. FLOAREA, M. MIHAI

Optimization of Filtration. VI. Determination of the Filtration Surface and of the Pressure Difference for Nutsch Filters with Vertical Elements 221

A. JAKAB

Optimization of Technological Processes by the Monte Carlo Method 228

S. PETRESCU, R. Z. TUDOSE

Mass Transfer at the Solving of Solids. III. Settling-Kinetics Technique 237

O. G. NEGRU

Thermal Transfer in Fixed Bed. I. Calculation of Radial Thermal Transfer Parameters 244

I. S. ANCA, M. LAZĂR

Tridimensional Spacing of Equipment by Diagrammatic Interactivity 249

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU

Application of Differential Informational Entropy in Thin Layer Chromatography 253

R. IONESCU, A. VANCU, N. BÂRSAN, M. MOTRONEA

Determination of Correspondence between Ethanol Concentration in Aqueous Systems and in Vapours by SnO_2 Sensors 256

R. KUZMAN-ANTON, M. PÂRLEA, R. RĂUŢIU, M. GEANTĂ

Physical-Chemical Study of a Thermal Water for the Recovery of Useful Elements 259

V. COCHECI, C. BURTICĂ, E. LUNGU, S. MASU, C. BOGATU

Elimination of Organic Contaminators in Water with the Help of Volcanic Tufa 262

BRIEF REPORTS

A. PAVEL

Brittleness of Tubular Coils in RC and DAV Refinery Ovens 266

The persons interested in getting in touch with the authors are invted to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Г. К. МОИСИЛ, М. ГАРТНЕР

Эллипсометрия слоистых систем 197

И. РЭДОЙ, К. ДАМИНЕСКУ, Г. МУСКА, Н. ВАСИЛЬЧИН, З. ПОПА

Синтез этиленгликоля путём электрогидродимеризации формальдегида 202

И. СЭБЭ, А. ПАНАИТЕ, С. ТАСЕ

Кислые азокрасители, производные дифениламино-4-сульфокислоты 209

А. ВАСИЛЕ, Н. ЙОРГА, М. КРУЧАНУ

Термическая устойчивость цеолитов ZSM-5 с высоким содержанием кремния 213

Н. АЕЛЕНЕЙ, С. ПЕТРЕСКУ, В. МУЧА

Физические свойства системы $KCl—(NH_4)_2SO_4—H_2O$ 217

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ

Оптимизация фильтрования. VI. Определение фильтровальной поверхности и перепада давления для нутч фильтров и фильтров с вертикальными элементами 221

А. ЯКАБ

Оптимизация некоторых технологических процессов с применением метода Монте Карло 228

С. ПЕТРЕСКУ, Р. З. ТУДОСЕ

Перенос массы при растворении твёрдых тел. III. Техника седиментации — кинетика 237

О. Г. НЕГРУ

Теплопередача в неподвижном слое. I. Расчёт параметров радиальной теплопередачи 244

И. С. АНКА, М. ЛАЗЭР

Трёхмерное расположение оборудования при помощи графического взаимодействия 249

К. СЫРБУ, К. МЭРУЦОЮ

Использование информационной дифференциальной энтропии в тонкослойной хроматографии 253

Р. ИОНЕСКУ. А. ВАНКУ, Н. БЫРСАН, М. МОТРОНЯ

Определение соответствия между концентрацией этанола в водных растворах и в парах при помощи сенсоров с SnO_2 256

Р. КУЗМАН-АНТОН, М. ПЫРЛЯ, Р. РЭУЦИУ, М. ДЖАНТЭ

Физико-химическое изучение природной тёплой воды с целью рекуперации полезных элементов 259

В. КОКЕЧЬ, Г. БУРТИКЭ, Э. ЛУНГУ, С. МАСУ, К. БОГАТУ

Удаление некоторых органических загрязнителей из воды при помощи вулканического туфа 262

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ПАВЕЛ

Появление хрупкости трубчаток змеевиков печей нефтеперегонных установок RC и DAV 266

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşt, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

G. C. MOISIL, M. GARTNER
Elypsometrie der beschichteten Systeme 197

I. RĂDOI, C. DAMINESCU, G. MUSCA, N. VASZILCSIN, Z. POPA
Synthese von Ethylenglykol durch Elektrohydromerisierung von Formaldehyd 202

I. SEBE, A. PANAITE, S. TASE
Sauere Azofarbstoffe, anfallend von der Diphenylamin-4-sulfonsäure 209

A. VASILE, N. IORGA, M. CRUCEANU
Thermostabilität der hochsilikathaltigen Zeolithe ZSM-5 213

N. AELENEI, S. PETRESCU, V. MUCEA
Physikalische Eigenschaften des Systems $KCl—(NH_4)_2SO_4—H_2O$ 217

O. FLOAREA, M. MIHAI
Optimierung der Filtrierung. VI. Bestimmung der Filtrierungsfläche und des Druckunterschieds für Nutsche — Filter und Filter mit senkrechten Teilen 221

A. JAKAB
Optimierung von technologischen Verfahren unter Anwendung der Monte Carlo-Methode 228

S. PETRESCU, R. Z. TUDOSE
Massenübertragung bei der Lösung der Festkörper. III. Sedimentationstechnik — Kinetik 237

O. G. NEGRU
Der Wärmeübergang im festen Beet. I. Rechnung der Parameter für den radialen Wärmeübergang 244

I. S. ANCA, M. LAZĂR
Die dreidimensionelle Einstellung der Werkzeuge durch graphische Interaktivität 249

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU
Anwendung der differentiellen Informationsentropie in der Dünnschichtchromatographie 253

R. IONESCU, A. VANCU, N. BÂRSAN, M. MOTRONEA
Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Konzentration von Ethanol in wässerigen Lösungen und in Dampf mit Hilfe der SnO_2-Fühler 256

R. KUZMAN-ANTON, M. PÂRLEA, R. RĂUŢIU, M. GEANTĂ
Physikalisch-chemische Untersuchung eines Thermalwassers zum Zweck der Rückgewinnung von nützlichen Elementen 259

V. COCHECI, C. BURTICĂ, E. LUNGU, S. MASU, C. BOGATU
Beseitigung von organischen Verunreinigungen aus dem Wasser mit Hilfe von vulkanischem Tuff 262

KURZBERICHTE

A. PAVEL
Sprödigkeit der Rohrschlangen aus den Raffinerieöfen RC und DAV 266

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

SOMMAIRE

G. C. MOISIL, M. GARTNER
Ellipsométrie des systèmes stratifiés 197

I. RĂDOI, C. DAMINESCU, G. MUSCA, N. VASZILCSIN, Z. POPA
Synthèse de l'éthylèneglycol par électrohydrodimérisation de la formaldéhyde 202

I. SEBE, A. PANAITE, S. TASE
Colorants azoïques acides dérivés de l'acide diphénylamino-4-sulfonique 209

A. VASILE, N. IORGA, M. CRUCEANU
Stabilité thermique des zéoloithes hautement silicieux ZSM-5 213

N. AELENEI, S. PETRESCU, V. MUCEA
Propriétés physiques du système $KCl—(NH_4)_2SO_4—H_2O$ 217

O. FLOAREA, M. MIHAI
Optimisation de la filtration. VI. Détermination de la surface de filtration et de la différance de pression pour filtres nuces et à élements verticaux 221

A. JAKAB
Optimisation de quelques processus technologiques en utilisant la méthode Monte Carlo 228

S. PETRESCU, R. Z. TUDOSE
Transfert de masse à la dissolution des solides. III. Technique de la sédimentation -cinétique 237

O. G. NEGRU
Transfert thermic dans la couche fixe. I. Calcul des paramètres du transfert thermique radial 244

I. S. ANCA, M. LAZĂR
Emplacement tridimensionel des outillages par interactivité graphique 249

C. SÂRBU, C. MĂRUŢOIU
Utilisation de l'entropie informationelle différentielle dans la chromatographie à couche mince 253

R. IONESCU, A. VANCU, N. BÂRSAN, M. MOTRONEA
Détermination de la correspondance entre la concentration de l'éthanol en solutions aqueuses et en vapeurs à l'aide des sensors à SnO_2 256

R. KUZMAN-ANTON, M. PÂRLEA, R. RĂUŢIU, M. GEANTĂ
Etudes physico-chimique d'une eau thermale en vue de la récupération de quelques élements utils 259

V. COCHECI, C. BURTICĂ, E. LUNGU, S. MASU, C. BOGATU
Elimination de quelques impurificateurs organiques de l'eau à l'aide du tuf volcanique 262

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. PAVEL
Fragilité de la tubulure des serpentines des fours de raffinérie RC et DAV 266

Les persones désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 21—202, România

recenzii

G. MANEA: **Gazeificarea cărbunelui,** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 160 pag.

Cărbunele, ca purtător de energie, a avut şi are un rol important în dezvoltarea civilizaţiei, iar ca materie primă a avut un rol determinant în dezvoltarea industriei chimice din multe ţări industrializate, mai ales în perioada 1920—1950. După anii '50, datorită preţului accesibil al petrolului, uşurinţei de a fi transportat şi prelucrat, cît şi poluării relativ reduse, carbochimia şi-a pierdut din importanţă, rolul acesteia fiind preluat de petrochimie, ca principal furnizor de materii prime şi produse finite pentru economie, sănătate şi cultură. Cu declanşarea primei crize mondiale a petrolului din toamna anului 1973, utilizarea cărbunelui a revenit în actualitate, în multe ţări intensificîndu-se eforturile pentru chimizarea şi valorificarea superioară a acestuia. Cercetările se desfăşoară atît pentru separarea şi valorificarea produselor rezultate de la cocsificarea cărbunilor, cît şi în sensul gazeificării şi prelucrării produselor rezultate şi în sensul hidrogenării cărbunilor la combustibili şi al perfecţionării procedeelor de gazeificare şi hidrogenare.

Lucrarea este divizată în patru capitole. În primul capitol, se face o incursiune în istoricul gazeificării şi cocsificării cărbunelui şi se dau unele date sumare, în legătură cu tipurile de cărbuni, compoziţia acestora, unele teorii referitoare la gazeificarea cărbunilor (energetică, chimică) şi filierele de valorificare.

În capitolul al doilea, sînt prezentate tehnologiile de gazeificare a cărbunelui. Sînt trecute în revistă tehnologiile de pirogenare a cărbunelui (din care rezultă cocsul metalurgic, gazele de cocserie şi gudronul, de unde, prin separare, se obţin materii prime valoroase), gazeificarea subterană a cărbunelui, gazeificarrea la suprafaţă în gazogene. Sînt enumerate procedeele mai cunoscute de gazeificare ca: Kellog, Texaco, Bi-Gas, U-Gas, Lurgi, Nord American Rockwell, Edison Co, Koppers-Totzek, Shell-Koppers, Winkler şi procedeele de hidrogenare a cărbunelui prin hidrogazeificare, lichefiere, procedeele mixte de hidrogenare şi alte procedee. Capitolul se încheie cu unele aspecte economice ale procedeelor de gazeificare a cărbunelui. Capitolul al treilea este axat pe prelucrarea şi valorificarea produselor şi coproduselor rezultate de la gazeificarea cărbunelui ca separarea şi purificarea componentelor de reacţie (monoxid şi dioxid de carbon, compuşi cu sulf), valorificarea deşeurilor de fabricaţie (cenuşă de la gazgenerator şi gipsul de la neutralizarea gazelor de reacţie cu var sau calcar), valorificarea componentelor utile din efluentul de la gazeificarea cărbunelui sub formă de gaze combustibile, conversia energiei termice în energie electrică magnetohidrodinamică, valorificarea tehnologică a componenţilor rezultaţi din procesul de gazeificare a cărbunelui (monoxid de carbon, hidrogen), la gaz de sinteză (metanol), amoniac, motorină sintetică din gaz de sinteză, benzine sintetice din gaz de sinteză via metanol, conversia metanolului la etilenă şi propilenă şi obţinerea produşilor oxigenaţi din gazul de sinteză. În capitolul al patrulea, se fac unele previziuni cu privire la perspectivele procesului de gazeificare a cărbunelui. Lucrarea, prin conţinut, reprezintă o monografie care se referă la gazeificarea cărbunelui şi vine să completeze, alături de alte lucrări apărute anterior în literatura română de specialitate, un subiect de mare actualitate. Se adresează specialiştilor din domeniu, dar poate fi utilizată şi de alţi specialişti, chimişti şi ingineri şi ca material auxiliar pentru studenţii de la facultăţile de profil.

C. A. COCIAŞU

A. NICA: **Ceramica tehnică,** Seria „Tehnica la zi", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 143 pag.

Tehnologiile de vîrf, care cunosc o dezvoltare impetuoasă, îşi găsesc aplicaţii în toate sectoarele industriei, începînd de la calculatoare pînă la industria constructoare de maşini sub cele mai diverse aspecte, industria electronică şi electrotehnică.

Materialele ceramice sînt reprezentate de orice solid anorganic şi nemetalic obţinut sau utilizat la temperaturi înalte. Ceramica tehnică, numită şi avansată sau fină, face parte, spre deosebire de ceramica tradiţională, din a doua generaţie de materiale ceramice. Ceramica tehnică, ca atare, sau ca material compozit, este considerată, ca importanţă tehnico-economică, pe locul trei după metale şi materiale plastice. Datorită cererii crescînde de produse ceramice tehnice, probabil că, la începutul mileniului trei, va ocupa un loc preponderent alături de concurentele sale, atît datorită proprietăţilor sale excepţionale în ceea ce priveşte rezistenţa mecanică şi la coroziune foarte ridicată cu păstrarea acestor proprietăţi, chiar la temperaturi ridicate, greutate redusă, cît şi a obţinerii din materii prime practic nelimitate. Trebuie amintit faptul că, în prezent, în electronică şi electrotehnică materialele cele mai utilizate sînt de natură ceramică. De asemenea, în construcţiile aerospaţiale, compozitele pe bază de fibre ceramice vor deveni, pînă la sfîrşitul acestui mileniu, materialul principal, iar ceramica supraconductoare va deschide energeticii perspective de nebănuit.

Lucrarea este împărţită în cinci capitole. În primul capitol, introductiv, se dau unele date în legătură cu ceramica tehnică. În capitolul al doilea, sînt prezentate unele noţiuni legate de structura materialelor ceramice tehnice şi, în continuare, se prezintă materialele ceramice pe bază de siliciu, de bor, nitrurile ceramice, sistemele de oxizi, carbonul şi fibrele carbon, structurile monocristaline de tip whiskers şi compozitele bazate pe materiale ceramice.

Capitolul al treilea se ocupă de fabricarea materialelor ceramice tehnice ca pulberile ceramice, fibrele ceramice şi compozitele ceramice.

Utilizarea materialelor ceramice tehnice constitue subiectul celui de-al patrulea capitol, mai amplu, unde se enumeră aplicaţiile materialelor ceramice în diverse ramuri industriale ca fabricarea componentelor electronice şi electrice, motoarelor termice, în tribologie, ca protecţii termice, fonice şi anticorosive, şi la prelucrarea prin aşchiere.

În capitolul al cincilea, se fac unele aprecieri în ceea ce priveşte viitorul dezvoltării producţiei de materiale ceramice tehnice şi utilizarea acestora în noi domenii.

La sfîrşitul lucrării, se indică bibliografia selectivă, care a stat la baza elaborării acesteia.

Lucrarea vine să întregească, într-o formă unitară, compactă, alte lucrări referitoare la materialele tehnice noi. Lucrarea se adresează unui mare număr de specialişti, cercetători şi proiectanţi din domeniul chimiei silicaţilor, specialiştilor din domeniul construcţiilor de maşini, din electronică şi electrotehnică şi altor categorii de specialişti, care vor să se documenteze într-un domeniu de vîrf al tehnicii.

C. A. COCIAŞU

GEORGE C. MOISIL
MĂRIUCA GARTNER

Elipsometria sistemelor stratificate

C.Z.: 541.6:545.82

Aplicarea elipsometriei la studiul sistemelor stratificate permite obținerea unor informații importante despre interfețele sistemului. În plus, elipsometria la mai multe lungimi de undă și la mai multe unghiuri de incidență oferă posibilitatea determinării structurii și compoziției chimice a unui film multistrat și multicomponent. Sînt discutate rezultatele obținute pe metale lichide și pe sisteme de tip: polimer/metal, gaz adsorbit/metal, oxizi/semiconductori ca și studiile cinetice efectuate pe filme superficiale, obținute pe cale electrolitică.

The application of the ellipsometry to the study of bedded systems allows the obtaining of important information in the system interfaces. The ellipsometry of several wavelengths and incidence angles also allows the determination of the structure and of the chemical composition of a multilayer and multicomponent film. The paper discusses the results obtained on liquid metals and on polymer/metal, adsorbed gas/metal, oxides/semiconductors systems as well as the kinetic studies done on superficial films obtained by electrolytic means.

Применение эллипсометрии при изучении слоистых систем позволяет получать важные информации относительно поверхностей раздела в системе. Кроме того, эллипсометрия при нескольких длинах волн и нескольких углах даёт возможность определения структуры и химического состава многослойной и многокомпонентной плёнки. Рассматриваются результаты, полученные для жидких металлов и для систем типа: полимер/металл, адсорбированный газ/металл, оксиды/полупроводники, а также кинетические исследования, выполненные на поверхностных плёнках, полученных электролитическим путём.

Investigarea stării și urmărirea evoluției interferențelor dintre diversele faze ale unui sistem stratificat prezintă o mare importanță în variate domenii de aplicare, între care se numără, în primul rînd, tehnologia dispozitivelor microelectronice sau studiul unor procese fizico-chimice superficiale, cum ar fi, de exemplu, procesele de coroziune a metalelor sau cele de cataliză. O metodă precisă, sensibilă și nedistructivă, care permite obținerea unor informații interesante asupra interfețelor dintr-un sistem stratificat o constituie metoda elipsometrică. Deși, inițiată de către Ryn van Alkemade [1], încă din secolul trecut, și dezvoltată de către Drude [2], metoda nu a căpătat o răspîndire largă decît în ultimele decenii, odată cu dezvoltarea tehnicii de calcul, care a permis efectuarea comodă a marelui volum de operații necesare prelucrării datelor experimentale. Fără a se insista asupra bazelor elipsometriei, acestea fiind discutate amplu într-o serie de lucrări [3—7], în cadrul lucrării autorii se vor limita doar la reamintirea principiului metodei. Fie $\{\xi_i\}$ matricea unicoloană a celor patru parametri Stokes ai unei unde electromagnetice incidente pe interfața dintre sistem și mediul ambiant și fie $\{\xi'_j\}$ matricea parametrilor undei reflectate. Modificarea stării undei este descrisă de relația:

$$\{\xi'_j\} = \{T_{ji}\}\{\xi_i\} \quad (1)$$

Informația asupra sistemului investigat este conținută în elementele T_{ji} ale matricelor Mueller 4×4. Williams și Aspnes [8] au construit un elipsometru capabil să măsoare toți cei patru parametri Stokes, în acest chip incluzîndu-se în informația elipsometrică și efectele de reflexie nespeculară pe suprafața cercetată. În elipsometria convențională, practicată și în prezent de marea majoritate a cercetătorilor, se admite, însă, că atît unda incidentă pe suprafața sistemului, cît și cea reflectată se află în stări pure (polarizare totală). În acest caz, informația asupra sistemului investigat este conținută în coeficienții de reflexie Fresnel, $\tilde{R}_s$ și $\tilde{R}_p$, în general com-

Prof. dr. GEORGE C. MOISIL, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Electronică și Telecomunicații.
Dr. fiz. MĂRIUCA GARTNER, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

plecşi, caracteristici interfeţei dintre mediul exterior şi sistem. Practica a demonstrat utilitatea mărimii relative, complexe:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \operatorname{tg} \psi \exp [i \Delta] \qquad (2)$$

pentru caracterizarea acestei interfeţe, dispozitivele elipsometrice convenţionale permiţînd măsurarea parametrilor elipsometrici ψ şi Δ. Dacă sistemul este slab absorbant, se poate folosi şi elipsometria de transmisie [9].

Sistemul investigat apare ca un fel de „cutie neagră", informaţia elipsometrică reducîndu-se doar la cele două valori ψ şi Δ, iar structura sistemului urmînd a fi descifrată exclusiv din analiza acestor parametri. Se observă, însă, că unei aceleiaşi perechi de valori ψ şi Δ îi poate fi asociată o infinitate de structuri ale sistemului, distincte între ele atît din punct de vedere macroscopic, cît şi microscopic. Dezvăluirea structurii sistemului necesită, aşadar, adoptarea prealabilă a unui *model de structură*, bazat pe considerente fizico-chimice, de obicei exterioare elipsometriei. În general, aceste modele idealizează şi simplifică, uneori foarte drastic, structura reală a sistemului, inclusiv pe aceea a interfeţelor. Modelul cel mai simplu constă dintr-un substrat masiv, aproximat semiinfinit, limitat de mediul ambiant printr-o suprafaţă ideală, interfaţa fiind caracterizată prin indicele de refracţie al substratului, care în cazul unui substrat absorbant este mărimea complexă $\tilde{n} = n - ik$ şi indicele real n_0 al mediului ambiant. În cazul unui substrat transparent, şi indicele de refracţie al acestuia este real. Este ştiut că indicele de refracţie complex este legat de permitivitatea complexă:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2 = \varepsilon_0 \tilde{n}^2 \qquad (3)$$

între ε_1 şi ε_2 existînd binecunoscuta relaţie Kramers-Krönig [10]:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} \, d\omega' \qquad (4)$$

Deşi s-a elaborat program de calcul [11], analiza Kramers-Krönig este suficient de laborioasă. Metoda elipsometrică, în schimb, permite obţinerea experimentală simultană a perechii de valori ε_1 şi ε_2 prin intermediul parametrilor elipsometrici ψ şi Δ.

Modelul interfeţei ideale dintre substrat şi mediul ambiant corespunde unei situaţii foarte dificil de întîlnit în practică, substratul fiind acoperit, de cele mai multe ori, cu un film superficial, cu grosimea finită d_1, de oxid sau de altă natură. În lucrările mai vechi, se admitea că acest film are o structură monostrat omogenă. De fapt, întotdeauna între substrat şi stratul superficial este interpus un *strat de tranziţie* cu grosimea d_2, datorat atît condiţiilor de prelucrare a suprafeţei substratului, cît şi interacţiunilor dintre substrat şi stratul superficial. În prezent, există o bogată literatură consacrată stratului de tranziţie (de exemplu [12, 13]). Prezenţa stratului de tranziţie a condus la o largă răspîndire a modelului filmului bistrat, raportul $\tilde{\rho}$ al coeficienţilor Fresnel luînd forma:

$$\tilde{\rho} = \tilde{\rho}\,(n_0, n_1, k_1, n_2, k_2, n_s, k_s, d_1, d_2, \lambda), \qquad (5)$$

unde n şi k sînt indicii optici ai lui Drude. Indicele 1, respectiv 2, se referă la stratul considerat din film, iar indicele s, la substrat. Fără îndoială, este imposibil să se determine toate cele opt mărimi necunoscute numai dintr-o singură pereche de valori ψ şi Δ. În general, se admite că indicii Drude ai substratului n_s şi k_s pot fi măsuraţi, în prealabil în vid înaintat, fie elipsometric, fie pe altă cale, dacă se înlătură filmul superficial natural şi dacă se poate admite că interfaţa vid/substrat este lipsită de rugozitate. Se poate obţine un număr suficient de perechi de valori ale parametrilor elipsometrici folosind diverse metode, cum ar fi cea a unghiurilor de incidenţă multiple [14, 15], imersiunea succesivă în medii cu diverşi indici de refracţie [16], sau, în cazul substraturilor subţiri, efectuînd măsurări elipsometrice atît în reflexie, cît şi în transmisie [17].

Parametrii filmului (indici optici şi grosimi) se obţin prin prelucrarea datelor elipsometrice pe baza unor programe adecvate. Cele mai utilizate sînt programele elaborate de Mc. Crackin [18], dar au fost elaborate astfel de programe şi în ţara noastră [13, 19].

O extindere interesantă a elipsometriei o constituie spectroelipsometria [3, 13], care permite obţinerea diagramelor $\Delta(\lambda)$ şi $\psi(\lambda)$. Din aceste dependenţe, se calculează *Re* ε şi *Im* ε. La noi în ţară [20, 21], s-a utilizat sistematic spectroelipsometria, atît pentru determinarea indicilor optici ai suprafeţelor metalelor curate, cît şi pentru studiul adsorbţiei gazelor, sau la identificarea tranziţiilor interbandă.

Asociind spectroelipsometria cu metoda incidenţelor multiple, este posibil să se obţină mai multe date experimentale asupra structurii filmului. Astfel, aşa cum se va arăta mai departe, Alterowitz şi colaboratorii [22] obţin pe această cale informaţii asupra structurii şi a compoziţiei unui film de Si_3N_4 de pe un substrat de arseniură de galiu. Numeroşi cercetători combină măsurătorile elipsometrice cu alte metode capabile să aducă informaţii suplimentare. Astfel, investigarea elipsometrică asociată cu spectroscopia în infraroşu este utilizată de Jitianu în studiul filmelor de polimeri [11], iar de Mardejov [23], la acela al semiconductorilor. Krylova şi Bohkonkaia [24] cercetează filmele transparente de pe suprafaţa sticlelor utilizînd spectrofotometria împreună cu elipsometria. Combinînd investigarea cu electroni Auger, cu metoda elipsometrică, Lumsden şi colaboratorii [25] studiază filmele de inhibitori organici, aceeaşi asociere de metode fiind adoptată şi de Hart şi Simons [26]. Interferometria elipsometrică este folosită de Hazenbroek şi Holschen [27]. Akhmanov şi colaboratorii [28] combină elipsometria coerentă cu cercetarea prin spectre Raman, sau CARS.

Ipoteza omogenităţii fiecărui strat al sistemului în parte, cît şi ipoteza aproximării interfeţelor dintre straturi ca suprafeţe plane ideale, deşi pre-

zintă avantajul de a fi foarte comode din punctul de vedere al tratării matematice a modelelor, au fost totuşi contestate, încă de mult, de diverşi autori. Legitimitatea acestor ipoteze este discutată pe larg de către Hunderi [29] într-un amplu articol. Se subliniază că, principial, toate specimenele, chiar monocristaline, sînt neomogene, posedînd variate defecte structurale. În specimenele policristaline, cristalitele apar, de asemenea, ca neomogenităţi, dacă dimensiunile acestora sînt de acelaşi ordin de mărime cu lungimea de undă a radiaţiei cu care sînt investigate. Tehnicile de prelucrare a suprafeţei substratului produc sgîrieturi, umflături sau perforări. Filmele evaporate ale unor metale depuse pe substrat imită profilul substratului. Hunderi atrage atenţia în mai multe rînduri asupra rolului rugozităţii în procesele în care sînt implicaţi polaritoni superficiali, care pot afecta foarte puternic răspunsul optic. S-au propus diverse interpretări teoretice ale rugozităţii. Unele, bazate pe teoria difracţiei, au permis şi calculul parametrilor elipsometrici [30]. Într-un alt grup de lucrări, se foloseşte metoda perturbaţiilor, aplicată teoriei clasice a cîmpului electromagnetic [31]; rezultate comparabile au fost obţinute şi cu ajutorul mecanicii cuantice [32]. S-au propus, de asemenea, şi diferite modelări ale rugozităţii [33]. A fost, de asemenea, elaborată şi teoria unui sistem care cuprinde două suprafeţe rugoase [34]. În ceea ce priveşte studiul discontinuităţii filmelor ultrasubţiri, se menţionează lucrările unui grup de cercetători japonezi [35], care au studiat elipsometric acest tip de neomogenităţi.

În cazul în care se efectuează măsurători de precizie cu un elipsometru de nul, este esenţială maximizarea sensibilităţii, problemă abordată de diverşi cercetători [14, 15, 22, 36, 37, 38]. Astfel, grupul condus de Alterowitz şi Bu-Abbud din şcoala lui Bashara [39] au studiat sistemul Ga As/film superficial, utilizînd spectroelipsometria la 10 lungimi de undă, la fiecare lungime de undă măsurătorile efectuîndu-se la 10 unghiuri de incidenţă diferită. Se minimizează funcţia de eroare:

$$G = \sum_{i,j} \{[\Delta'_{i,j} - \Delta(B(\lambda_i), \varphi_j, \lambda_i)]^2 + [\psi'_{i,j} - \psi(B(\lambda_i)\varphi_j, \lambda_i]^2\} \quad (6)$$

unde $\Delta'_{i,j}$, $\Psi'_{i,j}$ sînt valorile determinate experimental, iar $B = \{b_1, \ldots, b_n\}$ — un vector ale cărui componente sînt parametrii optici sau geometrici (de exemplu n, k, d) ai diverselor straturi. S-a studiat filmul de nitrură de siliciu dezvoltat pe un substrat de arseniură de galiu [40], în ipoteza că sistemul este constituit din mai multe straturi paralele, de compoziţie omogenă. Se determină mai întîi experimental parametrii elipsometrici, la mai multe lungimi de undă. Apoi, se presupune un anumit model de structură şi compoziţie a filmului şi se caută în primă aproximaţie parametrii necesari pentru fitarea cu datele experimentale. După aceea, se foloseşte algoritmul Marquandt, în scopul minimizării funcţiei G, pentru a se găsi acele valori ale parametrilor liberi care concordă cel mai bine cu valorile Ψ şi Δ determinate experimental. S-a obţinut cel mai bun rezultat pentru modelul ce presupune filmul format dintre straturi; un strat cu grosimea de 0,75 nm şi compoziţia 81% Si_3N_4 şi 19% SiO_2, un strat cu grosimea de 1,5 nm, format din 42% Si_3N_4 şi 58% SiO_2 şi un al treilea strat, gros de 18 nm, şi format din 84% Si_3N_4 şi 16% SiO_2.

Foarte interesant este studiul elipsometric, efectuat de Arakawa şi colaboratorii [41], asupra unor metale în stare lichidă. Măsurările sînt extinse pe o bandă largă de lungimi de undă, începînd din infraroşul apropiat pînă în ultraviolet. Acest mod de investigare prezintă avantajul că suprafaţa metalelor lichide este riguros plană, fiind lipsită de rugozitate, iar eventualele filme superficiale pot fi îndepărtate uşor pe cale mecanică. Studii efectuate asupra sodiului topit arată că acesta prezintă o oarecare ordine la mică distanţă, asemănătoare celei din faza solidă. Staniul lichid se comportă ca un metal cu electroni aproape liberi, cu $m^*/m = 0{,}98 \pm 0{,}5$, în timp ce acest raport pentru acelaşi metal, dar în fază solidă, ia valoarea $m^*/m = 3$. Cercetarea spectroelipsometrică a mercurului lichid arată că, spre deosebire de cele afirmate de alţi autori, suprafaţa acestuia este lipsită de o structură superficială sau de anomalii ale proprietăţilor superficiale.

Se semnalează cercetările efectuate de Jitianu [11, 42, 43] asupra filmelor de polimeri combinînd elipsometria cu spectroscopia în infraroşu. Adoptîndu-se un model metal/strat de tranziţie/polimer, se studiază cinetica interfeţei prin determinarea dependenţei de timp a grosimilor şi a indicilor optici. Se cercetează, de asemenea, efectul iradierii stratului de polimer cu radiaţie ultravioletă. Graf şi colaboratorii [44] studiază filmele de polimeri prin elipsometrie în infraroşu. Astfel de studii asupra filmelor de polimeri depuse pe metale sînt importante pentru protecţia anticorosivă a suprafeţelor metalice.

Caracterul nedistructiv al elipsometriei a permis, printre altele, studiul stratului superficial al gheţii [45], arătînd că la temperaturi mai ridicate de —25°C se formează un strat dezordonat, gros de circa 10 nm.

Investigarea elipsometrică a sistemelor în care siliciul joacă rol de substrat a suscitat interesul unui mare număr de cercetători, fapt explicabil, dată fiind importanţa acestor sisteme în microelectronică. Elipsometria acestora poate constitui un simplu procedeu de control al fabricaţiei dispozitivelor tip MOS, sau analoge [46], dar poate constitui şi un instrument de analiză a unor aspecte mai subtile. Kruszewski şi Gutkowski [47] studiază sistemul $Si/SiO_2/Si$ amorf. Determinarea simultană a caracteristicilor celor trei faze fiind dificilă, autorii propun să se determine mai întîi caracteristicile stratului de SiO_2, iar apoi să se depună siliciul amorf şi să se determine indicii optici şi grosimea acestuia, în acel domeniu de valori ale grosimii în care acest lucru este posibil.

Buckman şi Chao [48], pornind de la faptul că din observaţia în transmisie a difracţiei

electronilor ar rezulta că în sistemul Co/Si există şi un strat de tranziţie vitros între cele două faze, au identificat acest strat şi i-au determinat caracteristicile prin măsurători elipsometrice la 11—16 valori ale unghiului de incidenţă.

Determinarea elipsometrică a grosimii straturilor epitaxiale de Si(*n*) crescute pe Si(*p*) [49] prezintă o mare importanţă practică. Unii autori, [13], bazîndu-se pe astfel de măsurători, indică o metodă de dirijare a încălzirii reactorului de epitaxie, astfel încît pe toate plachetele unui lot să rezulte o aceeaşi grosime a stratului epitaxial. În aceeaşi lucrare, se cercetează, cu ajutorul unui echipament spectroelipsometric special, filmele curate de argint, aur şi cupru, deducîndu-se $Re\,\varepsilon\,(\lambda)$ şi $Im\,\varepsilon\,(\lambda)$ din valorile experimentale Ψ şi Δ. Atît din poziţia maximelor curbei $(Im\,\varepsilon)^{-1} = f(\lambda)$, cît şi din valorile derivatei $\partial\, Im\,\varepsilon/\partial\,\lambda$, se determină tranziţiile interbandă la siliciu, argint, aur şi cupru, rezultatele concordînd cu cele obţinute pe alte căi de alţi autori [50—53]. Indexarea unor tranziţii interbandă străine în spectrul elipsometric permite identificarea elementelor care impurifică substratul. Tot din valorile permitivităţii se poate obţine şi pragul tranziţiei interbandă. Alte date optice asupra aurului au fost obţinute tot pe cale elipsometrică de către Kempa [54, 55].

Un alt studiu important pentru practică a fost efectuat de către Bu-Abbud şi Bashara [56] asupra titanatului de stronţiu, substanţă cu indice de refracţie mare ($n = 2{,}485$, la $\lambda = 488$ nm), foarte potrivită pentru confecţionarea elementelor de cuplare în dispozitive bazate pe reflexia internă. Măsurători elipsometrice asupra prismelor şi hemicilindrilor de $SrTiO_4$, coroborate cu simulări pe calculator, au pus în evidenţă existenţa unui strat superficial.

Elipsometria este indicată şi pentru studierea cineticii filmelor superficiale, motiv pentru care îi sînt consacrate un număr foarte mare de lucrări. Între acestea, deosebit de interesant este un studiu datorat lui Müller şi Smith [57], în care se propune o modelare a formării electrochimice a filmelor anodice, în condiţiile măsurării simultane a curentului şi potenţialului şi ale controlării transferului de masă în fază lichidă. Măsurătorile au fost efectuate la o singură frecvenţă cu un elipsometru automat cu celule Faraday, cu un răspuns de 1 ms şi o rezoluţie de azimut de o miime de grad [58]. Studiul filmului implică o serie de date suplimentare, care se obţin pe alte căi. În continuare, se va indica doar, după Müller, secvenţa temporală a formării straturilor care constituie filmul anodic. Mai întîi, stratul iniţial lipsit de film devine rugos; totodată, prin acumularea produselor de reacţie dizolvate se formează stratul frontieră cu transfer de masă. La densităţi de curent suficiente, soluţia electrolitică se saturează, apărînd nucleaţia unui strat denumit tip II, acesta crescînd pînă la o grosime-limită cînd are loc şi nucleaţia cristalelor secundare. Apoi, după o perioadă de inducţie, în care se acumulează produsele hidratate, începe precipitarea stratului denumit tip I, după care are loc creşterea în continuare a cristalelor secundare în acest strat. O analiză matematică, destul de sofisticată, a permis obţinerea, din datele elipsometrice, a valorilor a opt mărimi caracteristice creşterii filmului la oxidarea anodică a argintului, cum ar fi, de exemplu, viteza cristalizării filmului de tip II şi a cristalelor secundare, porozitatea filmului de tip I şi a stratului de hidrat, şi altele.

Adsorbţia gazelor pe metale sau semiconductori este importantă în procesele de cataliză din industria chimică, precum şi în tehnologia dispozitivelor semiconductoare. S-a arătat [13] că la adsorbţia izotermă a oxigenului pe argint, $\delta\Delta$ creşte liniar cu logaritmul expunerii la oxigen (izoterme Tempkin), iar valoarea maximă a acestei diferenţe, care exprimă acoperirea, creşte monoton cu temperatura. Alte studii ale oxidării argintului sînt efectuate de Kempa [59] şi de Kötz [60].

Modificarea energiilor de tranziţie în urma adsorbţiei gazelor poate fi cercetată elipsometric [61]. Ritz şi Lüth [62] au studiat comparativ adsorbţia oxigenului molecular, sau a hidrogenului molecular, cu adsorbţia ftalocianinei de cupru pe oxid de zinc şi fosfură de galiu.

Un mare număr de cercetători au aplicat metoda elipsometrică la studiul evoluţiei suprafeţei semiconductorilor supuşi bombardamentului ionic. Schröder [63] a observat printre primii modificarea indicelui de refracţie al siliciului la implantarea ionilor de argon, iar Sell [64], la bombardarea arseniurii de galiu. Studii elipsometrice şi spectroelipsometrice sistematice au fost făcute de Bashara şi colaboratorii [65, 66] asupra implantării ionilor în siliciu acoperit cu un strat de oxid, cu o grosime de 2 nm. Repartiţia gaussiană a ionilor captaţi în oxid este modelată printr-un film bistrat cu indicii de refracţie complecşi. Din variaţia lui ψ, observată experimental, se deduce că, în proces, are loc degradarea interfeţei oxid/substrat. În fine, aceiaşi cercetători propun şi o metodă de determinare experimentală a randamentului de implantare [66].

În ţara noastră, s-a studiat elipsometric bombardarea siliciului, acoperit cu un strat de oxid, cu ioni de fosfor cu energii de 50 kV şi de 100 keV. Se atrage atenţia că modelul bistrat dă doar valori ale lui *n* şi *k* corespunzătoare unei concentraţii medii a ionilor. Pe de altă parte, ionii de mari energii pătrund în substratul de siliciu la adîncimi mai mari decît poate pătrunde unda luminoasă, astfel că noile constante optice ale substratului, parţial inaccesibil, rămîn necunoscute [67]. Aspnes şi Studna [68] studiază implantarea ionilor de argon şi neon în germaniu la energii mici, comparînd rezultatele elipsometrice cu cele obţinute cu LEED şi cu spectroscopia Auger, remarcînd importanţa temperaturii şi, deci, a termostatării experimentelor.

Mo Dang [69] studiază elipsometric implantarea ionilor de arseniu în siliciu, Kim şi Park [70], a ionilor în arseniura de galiu, iar Dobbs şi colaboratorii [71], în fosfura de galiu. Lohner [72] semnalează rolul curăţeniei suprafeţelor în studiul elipsometric al siliciului implantat cu ioni.

În sfîrşit, se menţionează că, întrucît elipsometria permite controlul tratării termice cu radiaţie laser al defectelor de prelucrare a siliciului [19], aceeaşi metodă a fost aplicată şi la controlul aceluiaşi tratament, aplicat în cazul în care distrugerile reţelei se datorau bombardamentelor ionice [68, 69, 73].

Se menţionează, de asemenea, că în articol autorii nu s-au referit la lucrările în care elipsometria se aplică la studiul cineticii fenomenelor de coroziune a metalelor şi al protecţiei acestora, deoarece există un mare volum de lucrări în acest domeniu.

Bibliografie

1. RYN van ALKEMADE, A. C., Wied. Ann. Phys., **20**, 1883, p. 22.
2. DRUDE, P., Wied. Ann. Phys., **32**, 1877, p. 584; 34, 1888, p. 489; 35, 1888, p. 508; 39, 1890, p. 481.
3. ARCHER, R. J., Manual of Ellipsometry, Gaertner Sci. Corp., 1968.
4. AZZAM, R. M. A. şi BASHARA, N. M., ,,Ellipsometry and Polarized Light'', North Holland, Amsterdam, 1977.
5. MOISIL, D. şi MOISIL, G. C., ,,Teoria şi practica elipsometriei'', Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973.
6. MOISIL, G. C., Conferinţa anuală de semiconductoare CAS, Timişul de Sus, 1984.
7. MOISIL, G. C. şi CURATU, E., ,,Optică. Teorie şi aplicaţii'', Ed. Tehnică, Bucureşti. 1986.
8. WILLIAMS, M. şi ASPNES, D., Phys. Rev. Letters, **41**, 1978, p. 667.
9. MOISIL, D., St. Cerc. Fiz., **23**, 1971, p. 387.
10. LANDAU, L. D. şi LIFŞIŢ, E. M., ,,Electrodinamica mediilor continue'', Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
11. JITIANU, S., Teză de doctorat, Univ. Cluj-Napoca, 1987.
12. DAN, P. A., Teză de doctorat, I.P.B., 1988.
13. GARTNER, M., Teză de doctorat, I.F.T.M., Bucureşti, 1988.
14. BU-ABBUD, G. H., BASHARA, N. M. şi WOOLLAM, J. A., Thin Solid Films, 138, 1986, p. 27.
15. SNYDER, P. G., ROST, M. C., BU-ABBUD, G. H., WOOLAM, J. A. şi ALTEROWITZ, S. A., J. Appl. Phys., **60**, 1986, p. 3293.
16. LUKES, F., KNAUSENBERGER, W. H. şi VEDAM, K., Surf. Sci., **16**, 1969, p. 112.
17. OHLIDAL, I., Thin Solid Films, **115**, 1984, p. 269.
18. MC.CRACKIN, F. L., Nat. Bur. Stds. (US) Tech. Note 479, Washington DC, 1969.
19. MOISIL, D., ANGHELESCU, D. şi MITAN, D., Rev. Chim, (Bucureşti), **29**, 1978, p. 63.
20. GARTNER, M. şi VASS, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, 1985, p. 635.
21. GARTNER, M., STĂNICĂ, N. şi TULBURE, D., Conferinţa Anuală de semiconductoare CAS, Sinaia, 1987.
22. ALTEROWITZ, S. A., BU-ABBUD, WOOLLAM, J. A. şi LIU, D. C., Phys. Status. Solidi, **85**, 1984, p. 69.
23. MARDEJOV, A. S., SVITAŞEV, K., SEMENENKO, A. I., SEMENENKO, L. V. şi SOKOLOV, V. K., Microelectronika, **6**, nr. 5, 1977, p. 427.
24. KRYLOVA, T. N. şi BOHKONSKAIA, I. F., Opt. i Spektr., 49, 1980, p. 4 şi 802.
25. LUMSDEN, J. B. şi SKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., Corrosion, 34, nr. 5, 1978, p. 169.
26. HART, R. G. şi SIMONS, G. W., J. Vac. Sci. Technol., 15, nr. 2, 1978, p. 714.
27. HAZENBROEK, H. F. şi HOLSCHEN, A. H., Proc. 6-th Intern. Vacuum Congr. 1974; Jap. J. Appl. Phys. Suppl., **2**, 1974, p. 673.
28. AKHMANOV, S. A., BUNKIN, A. F., IVANOV, S. G. şi KOROLEEV, N. I., Opt. Acta, 28, nr. 6, 1981, p. 795.
29. HUNDERI, O., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 1.
30. OHLIDAL, I. şi NAVRATIL, K., Thin Solid Films, **31**, 1976, p. 223.
31. MARADUDIN, A. A. şi MILLS, D. I., Phys. Rev. B, **11**, 1975, p. 1392.
32. ELSON, J. M., J. Opt. Soc. Am., **66**, 1976, p. 682; **69**, 1979, p. 1.
33. VLIEGER, J. şi BEDAUX, D., Physica A, **82**, 1976, p. 221; **85**, 1976, p. 398.
34. VLIEGER, J. şi WIND, M. M., J. Phys. Colloque, C **10**, 1984, p. 44.
35. YOSHIDA, S., YAMAGUCHI, T. şi KINBARA, A., J. Opt. Soc. Am., **62**, 1972, p. 1 415.
36. ALTEROWITZ, S. A., BU-ABBUD, G. H., WOLLAM, J. A., LIU, D. C., CHUNG, J., şi LANGER, D., Appl. Phys. Commun., **1**, 1981, p. 163.
37. ALTEROWITZ, S. A., BU-ABBUD, G. H., WOOLLAM, J. A. şi LIU, D. C., J. Appl. Phys., 54, 1983, p. 1 559.
38. ALTEROWITZ, S. A., BU-ABBUD, G. H. şi WOOLLAM, J. A., Thin Solid Films, **123**, 1985, p. 183.
39. BU-ABBUD, G. H., ALTEROWITZ, S. A., BASHARA, N. M. şi WOOLLAM, J. A., J. Vac. Sci. Technol. A, **1**, 1983, p. 619.
40. BU-ABBUD, G. H. şi BASHARA, N. M., Appl. Opt., **20**, 1981, p. 3 020.
41. ARAKAWA, E. T., INOGUCHI, T. şi WILLIAMS, M. W., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 248.
42. JITIANU, S., CHIFU, E., Al II-lea Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor, Cluj-Napoca, 1980.
43. JITIANU, S. şi CHIFU, E., Studia Univ. Babeş-Bolyai Chem., **31**, nr. 2, 1986, p. 69.
44. GRAF, R. T., KOENIG, J. L. şi ISHIDA, H., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 64.; Appl. Spectroscopy, **60**, 1986, p. 498.
45. BEAGLEHOLE, D. şi NASON, D., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 357.
46. BIED-CHARETON, P., Rev. Techn. Thompson C.S.F., **3**, 1971, p. 680.
47. KRUSZEWSKI, K. şi GUTKOWSKY, M., Bull. Ac. Pol. Sci., Seria Sci. Techn., **25**, 1977, p. 1 şi 131.
48. BUCKMAN, A. S. şi CHAO, S., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 346.
49. KUMAR, S. şi DREVILLON, B., J. Appl. Phys., **60**, 1986, p. 1 542.
50. ARWIN, H. şi ASPNES, D. E., Thin Solid Films, **113**, 1984, p. 101.
51. ASPNES, D. E. şi THEETEN, J. B., Phys. Rev. Letters, **43**, 1979, p. 1 046.
52. CHRISTENSEN, M. E. şi SERAPHIN, B. O., Solid State Comm., **8**, 1970, p. 1 221.
53. JOHRISON, P. B. şi CHRISTY, R. W., Phys. Rev., **6**, 1972, p. 4 370.
54. KEMPA, K. şi GERHARD, R. P., Surf. Sci., **150**, 1985, p. 157.
55. KEMPA, K., Surf. Sci., 157, 1985, p. 2 323.
56. BU-ABBUD, G. H. şi BASHARA, N. M., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 329.
57. MÜLLER, R. H. şi SMITH, C. G., Surf. Sci., **96**, 198 , p. 375.
58. MÜLLER, R. H., ,,Optical Polarimetry, Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Engrs.'', **112**, Bellingham WA, 1977, p. 68.
59. CHRISTENSEN, M. E. şi SERAPHIM, B. O., Solid State Comm., **8**, 1970, p. 1 221.
60. KÖTZ, R., HEYDEN, B. E., SCHWEITZER, E. şi BRADSHAW, A. M., Surf. Sci., **117**, 1982, p. 331; **135**, 1983, p. 374.
61. GHIŢĂ, L., GHIŢĂ, C., CONSTANTINESCU, M., BALTOG, I. şi VELULA, T., Rev. Roum. Phys., **22**, 1977, p. 697.
62. RITZ, A. şi LÜTH, H., Appl. Phys. A, 33, 1984, p. 37; **20**, 1983, p. 22.
63. SCHRÖDER, J. B. şi DIESELMA, H. D., J. Appl. Phys., **40**, 1969, p. 2 599.
64. SELL, D. D. şi Mc.RAE, A. V., J. Appl. Phys., **41**, 1970, p. 4 929.
65. ADAMS, J. R. şi BASHARA, N. M., Surf. Sci. **49**, 1975, p. 441.
66. IBRAHIM, M. M. şi BASHARA, N. M., Surf. Sci., **30**, 1972, p. 632 şi 680.
67. MOISIL, D., DIMA, M. şi GHIŢĂ, I., Simpozinul, Progrese în fizică, Galaţi, 1986.
68. ASPNES, D. E. şi STUDNA, A. A., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 294.
69. DANG, M., Chin. J. Semic., **1**, nr. 3, 1981, p. 198.
70. KIM, Q. şi PARK, Y. S., Surf. Sci., **96**, 1980, p. 307.
71. DOBBS, B. C., ANDERSON, W. J. şi ARK, Y. S., J. Appl. Phys., 48, 1977, p. 5 052.
72. LOHNER, T. şi VOLGI, G., Radiat. Eff., **54**, 1981, p. 251.
73. NAKAMURA, K., KAMOSHIDA, M., UEHARA, A. şi TATSUMI, R., AIP Conf. Proc. 50 Am. Inst. Phys., New-York, 1979, p. 434.

Intrat în redacţie: 18.VIII.1988

IOAN RĂDOI
CONSTANTIN DAMINESCU
GAVRIL MUSCA
NICOLAE VASZILCSIN
ZENAIDA POPA

Sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea formaldehidei

C.Z.: 547.422.22

Lucrarea prezintă o cale neconvențională de obținere a etilenglicolului, pornind de la o materie primă nepetrolieră — formaldehida. Sînt prezentate atît date din literatura de specialitate cu privire la aspectele teoretice care stau la baza procesului de electrohidrodimerizare a formaldehidei la etilenglicol, cît și rezultate experimentale proprii referitoare la influența principalilor parametri asupra randamentului de curent pentru obținerea produsului urmărit. De asemenea, sînt redate rezultatele experimentale referitoare la activitatea în timp a catozilor din grafit utilizați în procesul de electrohidrodimerizare a formaldehidei, indicîndu-se și metoda de reactivare a acestora.

The paper deals with an un-conventional method of ethyleneglycol manufacturing, starting from a non-oil raw material—the formaldehyde. Literature data regarding the theoretical aspects of the electrohydrodimerization of the formaldehyde to ethyleneglycol and the experimental results regarding the influence of the main parameters on the current yield for the manufacturing of the product are presented. The experimental results concerning the operating time of the graphite electrodes in the formaldehyde electrohydrodimerization process and the method of electrode reactivation are also given.

В работе представлен неконвенциональный способ получения этиленгликоля, исходя из нефтяного сырья — формальдегида. Представлены как данные из специальной литературы по теоретическим аспектам, лежащим в основе процесса электрогидродимеризации формальдегида до этиленгликоля, так и собственные экспериментальные результаты относительно влияния основных параметров на выход по току при получении желаемого продукта. Приведены также экспериментальные результаты по активности графитовых катодов, используемых в процессе электрогидродимеризации формальдегида, во времени, причём указан и способ их повторного активирования.

Dezvoltarea cercetărilor și aplicațiilor practice ale „chimiei C_1" a dus la elaborarea unor procedee neconvenționale de sinteză a etilenglicolului pornind de la gaz de sinteză [1] sau formaldehidă [2, 3], cu scopul de a înlocui procedeele actuale bazate pe olefine. În acest domeniu, un rol important și l-a asumat tehnologia electrochimică organică, ce cunoaște, în ultimii ani, o ascensiune fără precedent. Urmînd calea electrochimică, Weinberg [4] a dezvoltat o nouă metodă de sinteză a etilenglicolului pe baza reacției de electrohidrodimerizare a formaldehidei, prin care produsul finit se obține cu 20% mai ieftin decît cel obținut prin procedeul clasic care pornește de la etilenă.

Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. CONSTANTIN DAMINESCU, ing. GAVRIL MUSCA și ing. NICOLAE VASZILCSIN, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.
Ing. ZENAIDA POPA, Combinatul Chimic — Victoria.

Posibilitatea efectuării reacției de electrohidrodimerizare a formaldehidei a fost semnalată pentru prima dată de Tomilov [5] și colaboratorii care, efectuînd procesul pe catod din grafit în mediu acid (electrolit-suport: fosfat diacid de potasiu), au obținut etilenglicol cu un randament de curent de 24,9%. Este, de asemenea, semnalată obținerea etilenglicolului în mediu alcalin pe electrozi din grafit, folosind ca electrolit-suport soluții apoase de formaldehidă 37% cu adaos de hidroxid de sodiu, carbonat acid de sodiu sau carbonat de potasiu, la o densitate a curentului catodic de 100 $A \cdot m^{-2}$ și temperatura cuprinsă între 48 și 55°C. Randamentul de curent față de etilenglicol a fost de circa 80%, iar concentrația acestuia în electrolit a ajuns pînă la 2% [6].

Un studiu sistematic asupra obținerii etilenglicolului prin electrohidrodimerizare a fost realizat de Weinberg [7]. Efectuarea procesului într-un electro-

lizor, compartimentat cu ajutorul unei membrane perm-selective, folosind ca electrolit formaldehidă 37% cu 3 mol/l formiat de sodiu, la o densitate a curentului catodic de 1000 $A.m^{-2}$, temperatura de 57°C şi $pH = 5,8$, a dus la obţinerea etilenglicolului pe catod din grafit cu un randament de curent de 70%. În mediu neutru, randamentul de curent a scăzut la 36%. S-a observat o influenţă benefică asupra randamentului de curent a adaosului în soluţia de electrolit a sărurilor cuaternare de amoniu. Aceasta a permis extinderea domeniului de pH în care se obţin randamente ridicate şi utilizarea electrolizoarelor necompartimentate. Astfel, cu adaos de perclorat de tetraetilamoniu, se ajunge la un randament de curent de 85%, concentraţia etilenglicolului în soluţie fiind de circa 4%.

Barber [8] a folosit ca electrolit-suport săruri de sodiu (halogenuri, sulfat, tetrafluoroborat), clorură de potasiu, iodură de cesiu sau clorură de tetrametilamoniu. Randamentele de curent cele mai bune au ajuns la 78% în cazul utilizării clorurii de sodiu ca electrolit-suport. Prin introducerea în electrolit a unor cosolvenţi organici (tetrahidrofuran, acetonitril, N-metilpirolidonă), s-a reuşit ridicarea eficienţei procesului, randamentele de curent crescînd pînă la 93%.

Aşa cum s-a menţionat, în literatura de specialitate s-a relevat posibilitatea obţinerii unor soluţii apoase de etilenglicol a cărui concentraţie în soluţie nu depăşeşte 4%, acest fapt avînd drept consecinţă îngreunarea procesului de separare şi, totodată, o mărire nejustificată a cheltuielilor necesare pentru izolarea şi purificarea produsului finit.

Această lucrare are drept scop determinarea condiţiilor de lucru în care se obţin soluţii relativ concentrate în etilenglicol (circa 10%), în electrolizoare fără separarea spaţiilor electrodice. Condiţia efectuării procesului într-o celulă necompartimentată este impusă de avantajele care rezultă din folosirea acestui tip de electrolizor, comparativ cu cel compartimentat: simplitate din punct de vedere constructiv, renunţare la diafragme sau membrane separatoare, tensiune de lucru mai mică, realizarea unui regim hidrodinamic optim.

Reacţia de electrohidrodimerizare a formaldehidei:

$$2CH_2O + 2H_2O + 2e^- \rightarrow HO-CH_2-CH_2-OH + 2OH^- \quad (1)$$

în aparenţă simplă, este însă dificil de realizat practic din cauza reacţiilor concurente care au loc pe catod:

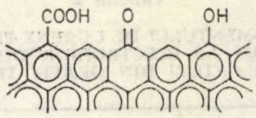
— reducerea formaldehidei la metanol:

$$CH_2O + 2H_2O + 2e^- \rightarrow CH_3OH + 2OH^- \quad (2)$$

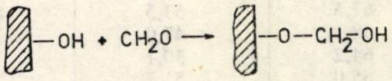
— descărcarea hidrogenului:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^- \quad (3)$$

Pentru a putea participa la reacţia de electrohidrodimerizare, molecula de formaldehidă trebuie în prealabil „modificată" din punct de vedere energetic. Acest deziderat este îndeplinit doar pe electrozi din grafit pe care, încă din faza de fabricaţie, există grupări oxigenate de tip hidroxilic, carbonilic sau carboxilic [9]:

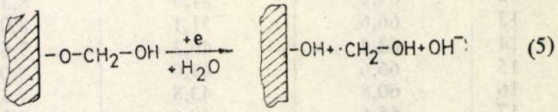


Molecula de formaldehidă liberă sau hidratată reacţionează cu hidroxidul fenolic. În acest fel, prin formarea semiacetalului, molecula de formaldehidă devine adsorbită chimic pe suprafaţa grafitului:



(4)

În această nouă stare energetică, se produce transferul de sarcină:



(5)

În urma transferului de sarcină, se formează radicalii hidroximetil, care dimerizează, dînd naştere etilenglicolului.

Concentraţia grupelor oxigenate de pe suprafaţa grafitului este relativ mică, încît activitatea electrocatalitică a acestuia pentru electrohidrodimerizare este redusă. Din această cauză, randamentele de curent pentru formarea etilenglicolului, care se obţin pe catozi din grafit netratat, nu depăşesc 40% (tabelul 1). Îmbogăţirea suprafeţei grafitului în grupe oxigenate, deci mărirea activităţii electrocatalitice, se poate realiza prin oxidare cu oxigen la peste 400°C, tratare cu agenţi oxidanţi puternici (acid azotic, clorat sau permanganat de potasiu), sau prin oxidare electrochimică în soluţii apoase [9, 10].

În favoarea mecanismului propus al electrohidrodimerizării pledează atît faptul că pe catozi din grafit oxidaţi în prealabil pe cale electrochimică randamentele de curent pentru formarea etilenglicolului sînt mult mai mari decît cele obţinute pe electrozi netrataţi, aşa cum rezultă din determinările experimentale (tabelul 1 şi 2), cît şi faptul că pe alte materiale folosite pentru confecţionarea catozilor nu se obţine etilenglicol, sau cantităţile obţinute sînt neînsemnate.

Pe lîngă reacţia de electrohidrodimerizare la etilenglicol(1), a reducerii formaldehidei la metanol(2) şi a degajării hidrogenului(3), pe catodul din grafit

Tabelul 1

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE CURENT PENTRU FORMAREA ETILENGLICOLULUI LA ELECTROHIDRODIMERIZAREA FORMALDEHIDEI PE CATOZI DIN GRAFIT NETRATAŢI

Nr. crt.	Randament de curent, %	Randament de transformare a formaldehidei la etilenglicol, %	Concentraţia finală a etilenglicolului, %
1	39,2	41,3	4,7
2	25,0	32,0	3,0
3	28,8	26,8	2,5
4	18,4	22,6	2,2

Tabelul 2

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CURENT PENTRU FORMAREA ETILENGLICOLULUI LA ELECTROHIDRODIMERIZAREA FORMALDEHIDEI PE CATOZI DIN GRAFIT TRATAȚI ANODIC

Nr. crt.	Randament de curent pentru etilenglicol, %	Randament de transformare a CH_2O la etilenglicol, %	Concentrația finală a etilenglicolului, %
1	71,7	54,4	8,6
2	69,1	53,1	8,4
3	65,8	50,6	7,9
4	67,5	53,5	8,1
5	58,3	47,0	7,0
6	64,2	50,1	7,7
7	65,0	51,7	7,8
8	69,2	49,8	8,3
9	69,2	52,5	8,3
10	65,0	48,9	7,8
11	67,5	49,2	8,1
12	69,2	51,5	8,3
13	66,6	51,1	8,0
14	63,4	46,3	7,6
15	66,6	49,0	8,0
16	60,8	43,8	7,3
17	66,6	48,6	8,0
18	65,8	48,2	7,9
19	69,2	50,1	8,3
20	69,2	48,7	8,3
21	70,8	50,8	8,5
22	64,2	47,9	7,7
23	64,2	49,9	7,7
24	63,4	46,8	7,6
25	58,4	44,1	7,0
26	63,4	50,0	7,6
27	58,4	43,7	7,0
28	57,5	43,3	6,9
29	57,5	43,3	6,9
30	56,6	43,3	6,8
31	52,4	41,5	6,3
32	51,7	40,0	6,2
33	52,4	40,6	6,3
34	51,7	40,0	6,2

poate avea loc și electrotrimerizarea formaldehidei la propilenglicol:

$$3CH_2O + 3H_2O + 4e^- \rightarrow CH_3-CH(OH)CH_2-OH + 4\,OH^- \quad (6)$$

La anod, reacțiile se desfășoară în funcție de tipul constructiv al celulei utilizate. În celulele compartimentate, procesul anodic se poate orienta spre o reacție dorită, de exemplu descărcarea oxigenului, prin folosirea unui electrolit corespunzător [7]. În celulele necompartimentate, nu poate fi împiedicat accesul la anod a compușilor prezenți în soluția supusă electrolizei și, astfel, apare posibilitatea desfășurării mai multor reacții anodice. Trebuie ținut cont și de faptul că soluțiile de formaldehidă, indiferent de concentrație, conțin metanol pentru stabilizare. De asemenea, trebuie avut în vedere că la efectuarea electrohidrodimerizării în mediu alcalin apare posibilitatea producerii reacției Cannizzaro, care are ca rezultat obținerea metanolului și a formiatului alcalin. Pe de altă parte, odată cu desfășurarea procesului de electroliză în soluție apare etilenglicol, care difuzează la anod, unde poate fi oxidat. Prin urmare, soluția supusă electrolizei va conține: apă, formaldehidă, metanol, etilenglicol, formiat și hidroxid alcalin, la care se vor adăuga și produșii oxidării anodice. În aceste condiții, la anod sînt posibile reacțiile:

— descărcarea oxigenului:

$$2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2 + 2e^- \quad (7)$$

— oxidarea formaldehidei:

$$CH_2O + 3OH^- \rightarrow HCOO^- + 2e^- + 2H_2O \quad (8)$$

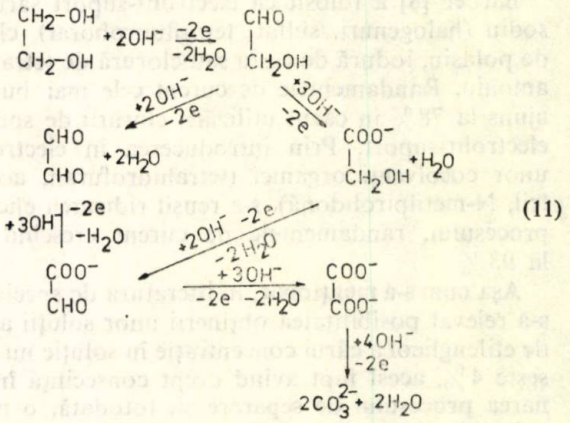
— oxidarea metanolului:

$$CH_3OH + 2OH^- \rightarrow CH_2O + 2e^- + H_2O \quad (9)$$

— oxidarea formiatului:

$$HCOO^- + 3OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2e^- + 2H_2O \quad (10)$$

— oxidarea etilenglicolului:



(11)

Desigur, ar fi de preferat ca la anod să se desfășoare reacția de descărcare a oxigenului, dar analiza gazelor care rezultă la electrolizarea soluțiilor de formaldehidă 37%, folosind ca electrolit-suport hidroxidul de sodiu, a arătat că nu se obțin decît urme de oxigen, ceea ce înseamnă că ponderea reacției de degajare a oxigenului în procesul anodic global este mică. Desfășurarea pe anod a reacțiilor (8—11) are efecte negative, atît asupra randamentului de curent, cît și asupra randamentului de transformare a formaldehidei la etilenglicol.

Partea experimentală

Pentru a obține indicații asupra condițiilor de efectuare a procesului de electrohidrodimerizare a formaldehidei, s-au trasat curbele de polarizare catodice și anodice pe electrozi din grafit (sortimentul utilizat la electroliza clorurilor alcaline). Curbele de polarizare catodice au fost trasate cu ajutorul unui potențiostat Princeton Applied Research Model 173, prevăzut cu un programator Model 173 și un înregistrator X-Y, la o viteză de polarizare de 50 mV/s, iar curbele de polarizare anodice au fost trasate la un potențiostat PS3 (R.D.G.), la o viteză de polarizare de 20 mV/s. Soluțiile de electrolit au fost preparate din formaldehidă 37% (cu 1% metanol), iar ca electrolit-suport s-a folosit hidroxidul de potasiu în cazul curbelor de polarizare catodice și hidroxidul de sodiu în cazul curbelor de polarizare anodice. În vederea stabilirii condițiilor optime pentru desfășurarea electrohidrodimerizării formaldehidei în celule necompartimentate, au fost efectuate

determinări preparative, cu ajutorul unor celule de electroliză de formă paralelipipedică, confecționate din polimetacrilat de metil și echipate cu trei electrozi din grafit, așezați paralel la distanța de 2—4 mm. Pentru preluarea căldurii datorate efectului Joule, s-a prevăzut un răcitor montat în exteriorul celulei de electroliză (fig. 1). Circulația electrolitului prin răcitor s-a realizat prin „gaz-lift" și termosifon. Volumul soluției de electrolit din sistemul celulă—răcitor a fost de 0,5 l.

Au fost elaborate șarje în diferite condiții de lucru, trecînd prin celulă diferite cantități de electricitate. După terminarea fiecărei șarje, soluția de electrolit a fost filtrată, pentru a separa resturile de grafit erodate din electrozi și s-a determinat, apoi, conținutul de formaldehidă prin reacția cu sulfit de sodiu, urmată de titrarea hidroxidului de sodiu format cu acid clorhidric în prezența timolftaleinei [11], precum și conținutul în etilenglicol pe un gaz-cromatograf utilizînd o coloană cu Viopor B55/90, lungimea coloanei 2 m, diametrul 4 mm, temperatura în coloană 210°C, temperatura la intrare 220—230°C, debitul gazului purtător (H_2) egal cu 75 ml/min.

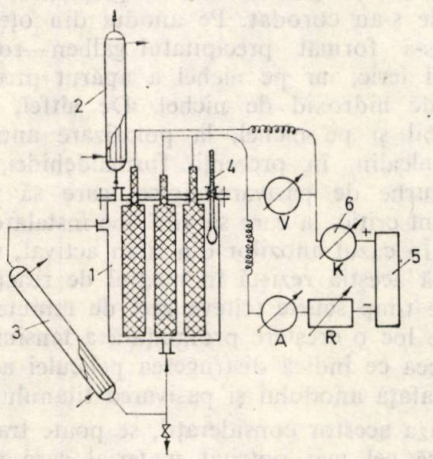


Fig. 1. Instalație experimentală pentru electrohidrolizarea formaldehidei la etilenglicol:
1 — celulă de electroliză; *2* — răcitor gaze; *3* — răcitor electrolit; *4* — termometru; *5* — sursă de curent continuu; *6* — coulometru.

Rezultate și discuții

Studiul curbelor de polarizare catodică n-a putut evidenția ponderea reacțiilor care au loc la electrod. În absența formaldehidei, folosind ca electrolit o soluție apoasă de hidroxid de potasiu 0,625 mol/l are loc descărcarea hidrogenului (fig. 2, curba *1*). În prezența formaldehidei, crește polarizarea electrodului, din cauza blocării parțiale a suprafeței catodului prin formarea legăturilor semiacetalice între grupele OH ale grafitului și formaldehidă (curbele *2—3*). Creșterea polarizării catodului creează condiții pentru desfășurarea concomitentă a reacțiilor (1—3, 6). Peste o anumită concentrație a formaldehidei, toate grupările hidroxil sînt blocate, gradul de acoperire devenind maxim. La mărirea, în continuare, a concentrației formaldehidei, se reduce componenta de transport a supratensiunii de electrod (curba *5*).

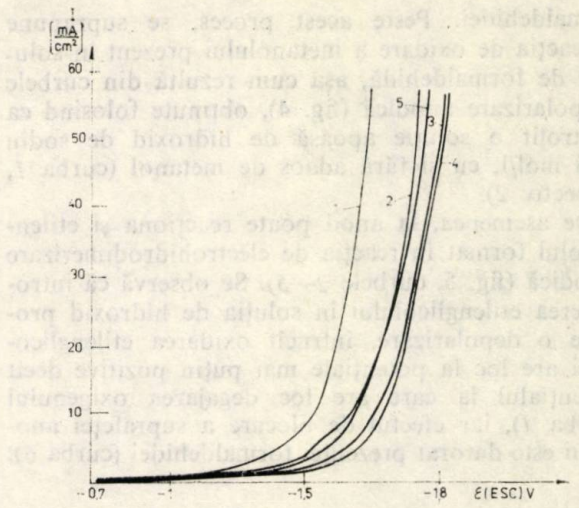


Fig. 2. Curbe de polarizare catodică pe electrod din grafit:
1 — soluție KOH 0,625 mol/l; *2* — soluție KOH 0,625 mol/l cu 9,6 % CH_4O; *3* — soluție KOH 0,625 mol/l cu 22,2% CH_4O; *4* — soluție KOH 0,625 mol/l cu 32,5% CH_4O; *5* — soluție KOH 0,625 mol/l cu 35,3% CH_4O.

Cîteva indicații asupra reacțiilor care au loc la anod se obțin din studiul curbelor de polarizare anodică. În absența formaldehidei, se produce degajarea oxigenului (fig. 3, curba *1*). Prezența unor cantități mici de formaldehidă în soluția de hidroxid de sodiu produce o ușoară depolarizare, datorită desfășurării reacției de oxidare a formaldehidei (curba *2*). Mărirea, în continuare, a concentrației formaldehidei în electrolit reduce depolarizarea, datorită adsorbției formaldehidei pe anod (curbele *3—4*). Creșterea, în continuare, a concentrației formaldehidei duce la blocarea suprafeței anodului, prin adsorbția atît a formaldehidei, cît și a produșilor de oxidare ai acesteia, potențialul electrodului deplasîndu-se spre valori pozitive (curba *5*). Se ajunge, astfel, la potențiale anodice, la care devine posibilă desfășurarea reacțiilor de oxidare (7—11).

Depolarizarea observată în figura 3 (curbele *2* și *5*) nu se datorește numai reacției de oxidare a

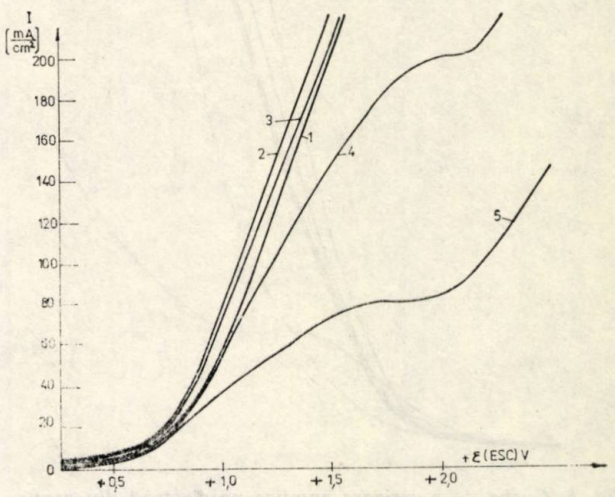


Fig. 3. Curbe de polarizare anodică pe electrod din grafit:
1 — soluție NaOH mol/l; *2* — soluție NaOH 0,75 mol/l cu $1{,}32 \cdot 10^{-3}$ mol/l CH_4O; *3* — soluție NaOH 0,75 mol/l cu $1{,}32 \cdot 10^{-1}$ mol/l CH_4O; *4* — soluție NaOH 0,75 mol/l cu 1,32 mol/l CH_4O; *5* — soluție NaOH 0,75 mol/l cu 6,6 mol/l CH_4O.

formaldehidei. Peste acest proces, se suprapune şi reacţia de oxidare a metanolului prezent în soluţiile de formaldehidă, aşa cum rezultă din curbele de polarizare anodică (fig. 4), obţinute folosind ca electrolit o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 0,75 mol/l, cu şi fără adaos de metanol (curba *1*, respectiv *2*).

De asemenea, la anod poate reacţiona şi etilenglicolul format în reacţia de electrohidrodimerizare catodică (fig. 5, curbele *2*—*5*). Se observă că introducerea etilenglicolului în soluţia de hidroxid produce o depolarizare, întrucît oxidarea etilenglicolului are loc la potenţiale mai puţin pozitive decît potenţialul la care are loc degajarea oxigenului (curba *1*), iar efectul de blocare a suprafeţei anodului este datorat prezenţei formaldehidei (curba *6*).

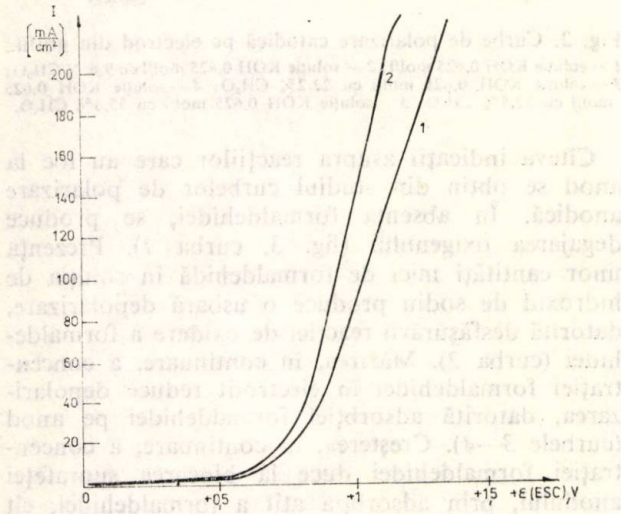


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică pe electrod din grafit: *1* — soluţie NaOH 0,75 mol/l; *2* — soluţie NaOH 0,75 mol/l cu 2,5 mol/l CH_3OH.

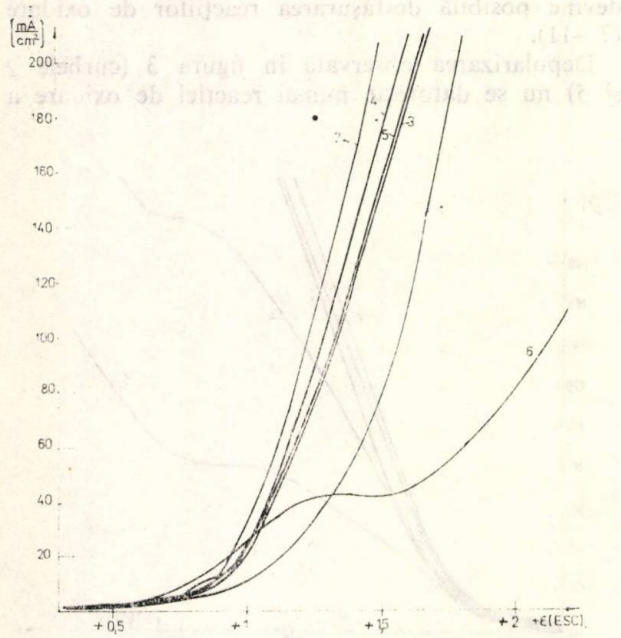


Fig. 5. Curbe de polarizare anodice pe electrod din grafit: *1* — soluţie NaOH 0,75 mol/l; *2* — soluţie NaOH 0,75 mol/l cu $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol/l etilenglicol; *3* — soluţie NaOH 0,75 mol/l cu $1{,}8 \cdot 10^{-1}$ mol/l etilenglicol; *4* — soluţie NaOH 0,75 g/l cu 1,8 mol/l etilenglicol; *5* — soluţie NaOH 0,75 mol/l cu 3,6 mol/l etilenglicol; *6* — soluţie NaOH 0,75 moll cu 3,6 moll etilenglicol şi 3,5 mol/l CH_2O.

Determinările experimentale efectuate au arătat că electrohidrodimerizarea formaldehidei la etilenglicol este un proces complex, care depinde de mai mulţi factori: materialul folosit la confecţionarea electrozilor, modul de tratare a catodului, natura electrolitului-suport, densitatea de curent, temperatura, concentraţia formaldehidei, concentraţia etilenglicolului, concentraţia metanolului din soluţia de formaldehidă şi altele.

Pentru realizarea reacţiei de electrohidrodimerizare au fost încercate mai multe materiale pentru catozi: grafit, oţel inoxidabil, plumb, cupru, platină şi nichel, care corespund din punctul de vedere al stabilităţii chimice în mediul de reacţie. Lucrînd cu formaldehidă tehnică 37%, în care se dizolvă 35 g/l hidroxid de sodiu ca electrolit-suport, la temperatura de 50°C şi la densităţi de curent cuprinse între 15 şi 30 $A \cdot dm^{-2}$, s-a obţinut etilenglicol cu randamente mari doar pe grafit. Pe cupru şi pe nichel, randamentele au fost foarte mici, iar în cazul platinei, plumbului şi a oţelului inoxidabil nu s-a decelat etilenglicol în electrolit.

Ca materiale pentru anozi, pe lîngă grafit, s-au mai încercat: oţelul inoxidabil, nichelul şi anozii din titan activat (ADS). În afara grafitului, celelalte materiale s-au corodat. Pe anodul din oţel inoxidabil, s-a format precipitatul galben—roşcat de hidroxid feric, iar pe nichel a apărut precipitatul verzui de hidroxid de nichel. De altfel, pe oţel inoxidabil şi pe nichel, la polarizare anodică în mediu alcalin, în prezenţa formaldehidei, nu se obţin curbe de pasivare tipice, care să prezinte un curent critic, la care să aibă loc instalarea stării pasive. În cazul anozilor din titan activat, s-a constatat că aceştia rezistă în mediul de reacţie perioade de timp scurte (cîteva zeci de minute), după care are loc o creştere pronunţată a tensiunii electrice, ceea ce indică distrugerea peliculei active de pe suprafaţa anodului şi pasivarea titanului.

Pe baza acestor consideraţii, se poate trage concluzia că cel mai potrivit material care poate fi utilizat la confecţionarea electrozilor este grafitul.

Din datele de literatură şi din determinările experimentale, s-a ajuns la concluzia că cel mai potrivit electrolit-suport este hidroxidul de sodiu, atît din punctul de vedere al randamentului de curent, cît şi al preţului de cost.

În cursul determinărilor experimentale, s-a constatat că, pentru obţinerea unor randamente de curent ridicate faţă de etilenglicol, în mediu alcalin, este necesar ca *p*H-ul electrolitului să nu scadă sub 9. Concentraţia minimă de hidroxid de sodiu necesară menţinerii *p*H-ului la valori mai mari decît 9 este de 20—30 g/l electrolit. Concentraţii mai ridicate ale hidroxidului de sodiu îmbunătăţesc conductanţa soluţiei, dar determină o creştere a ponderii reacţiei Cannizzaro în procesul global. Din această cauză, experimentele sistematice efectuate pentru determinarea influenţei diverşilor factori asupra randamentului de curent, au fost executate utilizînd concentraţii ale hidroxidului de sodiu în electrolit de 25 g/l. Pentru verificarea reproductibilităţii datelor experimentale, s-a lucrat cu două celule de electroliză identice legate în serie, astfel

încît cantitatea de electricitate care trece prin celulele de electroliză să fie aceeaşi.

Obţinerea unor randamente de curent semnificative este condiţionată de utilizarea catozilor din grafit. Dar randamentele de curent sînt foarte mult influenţate de modul de tratare a electrozilor, atît înainte de utilizare, cît şi în timpul funcţionării, fiind dependente de concentraţia grupelor oxigenate, care se găsesc pe suprafaţa grafitului. În urma determinărilor experimentale efectuate, s-a constatat că activarea grafitului pe cale electrochimică se poate face şi în soluţia de formaldehidă tehnică 37%, folosind ca electrolit-suport hidroxidul de sodiu. Prin urmare, activarea grafitului se poate realiza chiar în timpul desfăşurării procesului de electrohidrodimerizare, dacă anodul este confecţionat din grafit. Prin schimbarea polarităţii anodul activat devine catod, astfel încît activitatea electrocatalitică a grafitului se menţine ridicată, iar catodul devine anod, pe care se produce reactivarea suprafeţei. Din datele prezentate în tabelul 1 şi 2, se observă că randamentele de curent pentru formarea etilenglicolului în cazul catozilor din grafit netratat ajung pînă la 40%, în timp ce randamentele de curent obţinute după inversarea polarităţii, adică după ce grafitul a fost activat, depăşesc 70%. De asemenea, se constată că, în timp, activitatea electrocatalitică a grafitului scade, datorită eliminării grupelor oxigenate de pe suprafaţa grafitului.

Rezultatele din tabelul 1 şi 2 au fost obţinute la o densitate a curentului catodic de 1 000 $A \cdot m^{-2}$, trecînd prin celula de electroliză o cantitate de electricitate de $3{,}86 \cdot 10^5$ C/l electrolit pentru fiecare experiment. Pentru a obţine o bună reproductibilitate a rezultatelor experimentale în determinările ulterioare, s-a considerat necesar ca, după fiecare şarjă, adică după trecerea a $3{,}86 \cdot 10^5$ C/l, să se inverseze polaritatea, iar după un timp de funcţionare mai lung să se cureţe electrozii pe cale mecanică. Activarea electrozilor prin inversarea polarităţii a impus ca celula de electroliză să fie echipată cu electrozi identici. În aceste condiţii, a fost studiată influenţa diverşilor parametri asupra randamentului de curent, pentru obţinerea etilenglicolului.

Unul dintre factorii cei mai importanţi de care depinde eficienţa electrohidrodimerizării este densitatea curentului catodic. Întrucît pe catod se desfăşoară concomitent mai multe procese, nu se poate aprecia *a priori* influenţa densităţii de curent asupra randamentului. Din datele experimentale prezentate în tabelul 3, rezultă că randamentul catodic de formare a etilenglicolului şi randamentul de transformare a formaldehidei la etilenglicol cresc, odată cu creşterea densităţii de curent, ajungînd la un maxim corespunzător densităţii de 1 000 $A \cdot m^{-2}$. După depăşirea acestei valori a densităţii de curent, randamentul de curent scade, avînd tendinţa de a se stabiliza la circa 60%. La mărirea, în continuare, a densităţii de curent, s-a constatat o creştere substanţială a tensiunii pe celulă, cu efectele negative care decurg de aici: consum mare de energie electrică şi intensificarea efectului Joule.

Tabelul 3

VARIAŢIA RANDAMENTULUI DE CURENT ÎN FUNCŢIE DE DENSITATEA CURENTULUI CATODIC

Nr. crt.	Densitate de curent, $A \cdot m^{-2}$	Randament de curent, %	Randament de transformare a CH_2O la etilenglicol, %	Tensiunea de electroliză, %
1	500	61,5	40,8	4,0
2	750	66,0	42,3	4,8
3	1 000	70,0	45,8	5,1
4	1 250	65,4	42,0	6,0
5	1 500	60,6	42,9	6,5
6	2 000	60,8	46,7	7,3
7	2 500	60,8	43,7	9,6

În procesul de electrohidrodimerizare a formaldehidei temperatura are un efect dublu: asupra conductanţei soluţiei de electrolit şi asupra procesului de electrod.

Variaţia conductanţei specifice a soluţiei de electrolit (formaldehidă 37% cu 10% metanol şi hidroxid de sodiu) în funcţie de temperatură, la diferite concentraţii ale electrolitului-suport, este redată în figura 6.

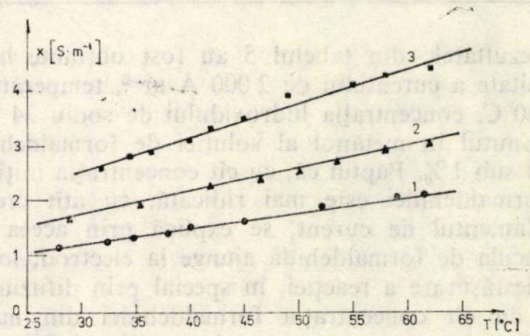


Fig. 6. Variaţia conductanţei specifice a soluţiei de formaldehidă 37% (cu 10% metanol) în funcţie de temperatură, la diferite concentraţii ale hidroxidului de sodiu: *1*—15 g/l NaOH; *2*—25 g/l NaOH; *3*—40 g/l NaOH.

Creşterea temperaturii duce la creşterea conductanţei specifice, ceea ce determină o scădere a tensiunii de lucru şi, implicit, a consumului de energie electrică pentru electroliză. Mărirea temperaturii peste 70°C nu este recomandată, din mai multe motive:

— creşte posibilitatea formării produşilor de condensare (zaharuri) ceea ce duce la impurificarea electrolitului şi la un consum suplimentar de formaldehidă;

— peste temperatura de fierbere a metanolului, creşte cantitatea de formaldehidă care se pierde prin antrenare în faza gazoasă;

— este accentuat procesul de degradare a electrozilor;

— creşte consumul de apă pentru răcire.

Influenţa temperaturii asupra randamentului de curent este prezentată în tabelul 4.

Tabelul 4

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CURENT ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

Nr. crt.	Temperatura de lucru, °C	Randament de curent pentru etilenglicol, %	Randament de transformare a CH_2O la etilenglicol, %
1	43	43,2	32,4
2	50	46,8	34,2
3	60	61,0	34,9
4	70	60,2	30,4

Un alt factor care influențează considerabil randamentul de curent este concentrația formaldehidei, așa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CURENT ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA FORMALDEHIDEI

Nr. crt.	Concentrația inițială CH_2O, %	Randament de curent, %	Randament de transformare CH_2O la etilenglicol, %	Concentrația finală a etilenglicolului, %
1	21,4	45,6	40	5,9—6,5
2	30,5	53,1	41	6,8—7,3
3	41,0	67,8	43	9,0—9,3

Rezultatele din tabelul 5 au fost obținute la o densitate a curentului de 2 000 $A \cdot m^{-2}$, temperatura de 60°C, concentrația hidroxidului de sodiu 24 g/l, conținutul în metanol al soluției de formaldehidă fiind sub 1%. Faptul că, cu cît concentrația inițială a formaldehidei este mai ridicată, cu atît crește randamentul de curent, se explică prin aceea că molecula de formaldehidă ajunge la electrod, locul de desfășurare a reacției, în special prin difuziune, iar, cu cît concentrația formaldehidei din masa soluției este mai mare, cu atît gradientul de concentrație între suprafața catodului și soluție este mai mare, ceea ce duce la reducerea supratensiunii de transport. Deci, pentru a avea randamente de curent cît mai ridicate pe tot parcursul electrolizei, ar trebui să se mențină concentrația formaldehidei la valoarea inițială, ceea ce este posibil numai dacă se beneficiază de o sursă de formaldehidă gazoasă. Dar nici în această situație nu se poate conduce electroliza pînă la concentrații foarte mari în etilenglicol, deoarece, pe măsura creșterii concentrației, începe oxidarea anodică a acestuia și, în consecință, are loc o scădere a randamentului de curent. Acest lucru este relevat de rezultatele prezentate în tabelul 6

Condițiile de lucru în care au fost obținute rezultatele din tabelul 6 au fost următoarele: densitatea de curent 1 000 A/m^{-2}, temperatura 60°C, electrolit-suport hidroxid de sodiu 25 g/l, cantitate de electricitate $3{,}86 \cdot 10^5$ C/l electrolit.

Tabelul 6

VARIAȚIA RANDAMENTULUI DE CURENT ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ETILENGLICOLULUI

Nr. crt.	Concentrația inițială în etilenglicol, %	Concentrația finală în etilenglicol, %	Randament de curent, %	Randament de transformare a CH_2O la etilenglicol, %
1	0	7,9—9,2	70,0	45,8
2	5,1	11,0—12,6	58,3	39,1
3	7,4	13,0—14,2	52,6	35,6

Din datele prezentate în tabelul 6, se observă că existența etilenglicolului în concentrații ridicate în soluția supusă electrolizei are efecte nedorite. Pe parcursul electrolizei, randamentele de curent se modifică continuu, la începutul electrolizei, cînd concentrația în etilenglicol este mică, randamentele de curent sînt ridicate, iar pe măsura avansării electrolizei, randamentele scad. Prin urmare, la stabilirea concentrației finale a etilenglicolului trebuie să se țină cont și de acest aspect.

Concluzii

Determinările experimentale efectuate au arătat că etilenglicolul poate fi sintetizat în electrolizoare necompartimentate cu randamente de curent care depășesc 70%, la densități de curent de circa 1 000 $A.m^{-2}$, la temperatura de 60—65°C, în condițiile în care se folosește ca electrolit-suport hidroxidul de sodiu, a cărui concentrație în soluția de formaldehidă tehnică 37% este de 25 g/l; reacția de electrohidrodimerizare a formaldehidei are loc în celule de electroliză, echipate cu electrozi din grafit, care se activează prin schimbarea polarității în timpul desfășurării procesului. Se obțin, astfel, soluții în care concentrația etilenglicolului ajunge la 10%. Intensificarea procesului de electrohidrodimerizare se poate face prin folosirea unor soluții mai concentrate de formaldehidă și cu un conținut redus de metanol.

Electrohidrodimerizarea formaldehidei constituie, astfel, o alternativă „nepetrolieră" de obținere a etilenglicolului.

Bibliografie

1. NOWAK, S., EICHHORN, I., OHME, I. și LUCKE, B., Chem. Techn., **36**, nr. 4, 1984, p. 144.
2. JANSON, R., Chem. Eng. News, **62**, 1984. p. 43.
3. WEISS, A. H., TRIGERMAN, S., DUNNELLS, G., LIKHOLOBOV, V. A. și BIRON, E., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **18**, nr. 3, 1979, p. 522.
4. * * * Informations Chemie, **247**, mart. 1984, p. 99.
5. TOMILOV, A. P., Zh. Obsch. Khim., **43**, nr. 12, 1973, p. 2792.
6. * * * Brevet R.F.G. nr. 3018844, 1980.
7. * * * Brevet S.U.A. nr. 4478694, 1984.
8. * * * Brevet S.U.A. nr. 4517062, 1985.
9. BOEHM, H. P., DIEHL, E., HECK, W. și SAPPOK, R., Angewandte Chemie, **79**, nr. 17, sept. 1964, p. 42.
10. WEINBERG, N. L., „Technique of Electroorganic Synthesis", **I**, Wiley & Sons, New-York, London, Toronto, 1974, p. 90.
11. WALKER, J. F., „Formaldehyde", Reinhold Publ. Co., New-York, 1953, p. 379.

Intrat în redacție: 26.X.1988

ION SEBE
ADRIAN PANAITE
SABINA TASE

Coloranţi azoici acizi derivaţi ai acidului difenilamino-4-sulfonic

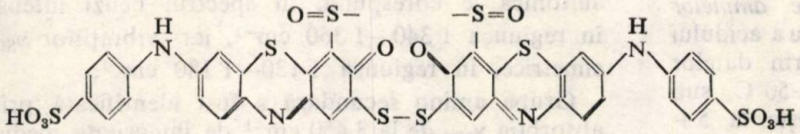
C.Z.: 667.27

Acidul difenilamino-4-sulfonic a fost utilizat drept componentă de cuplare în obţinerea de noi coloranţi azoici prin cuplare cu sărurile de diazoniu ale anilinei, para-nitroanilinei 4-clor-2-nitroanilinei, 2-metoxi-4-nitroanilinei, 4-metil-2-nitroanilinei, acidului 1-amino-8-hidroxi-2,6-naftalindisulfonic (acidul H), 2-metoxi-4-(dietilamino-sulfonil)-anilinei, 2,5-dicloranilinei, α-naftilaminei, acidului 4-aminobenzoic, acidului 2-aminobenzoic şi acidului 3-aminobenzensulfonic. Coloranţii sintetizaţi au fost caracterizaţi prin analiză spectrală şi tinctorială.

The diphenyl-4-sulphonic acid has been used as a coupling component in the manufacturing of new azoic dyes by its coupling with the diazonium salts of the aniline, para-nitroaniline, 4-chlorine-2-nitroaniline, 2-methoxy-4-nitroaniline, 4-methyl-2-nitroaniline, 1-amine-8-hydroxy-2,6-naphtalinedisulphonic acid (H acid), 2-methoxy-4 (diethylamine-sulphonyl)-aniline, 2,5-dichloroaniline, α-naphthylamine, 4-aminobenzoic acid, 2-aminobenzoic acid and 3-aminobenzene-sulphonic acid. The synthesized dyes have been determined by spectral and tinctorial analyses.

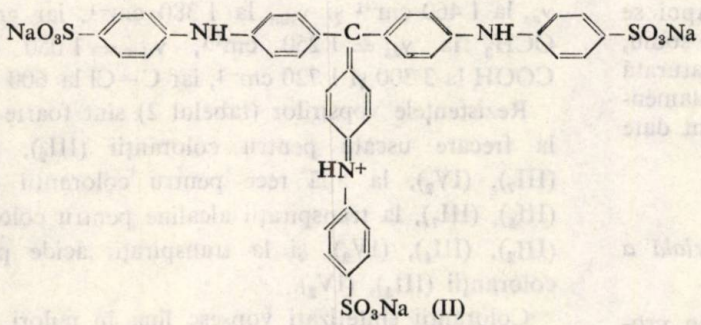
Дифениламино-4-сульфокислота использовалась как компонент сочетания при получении новых азокрасителей путём сочетания с диазосолями анилина, п-нитроанилина, 4-метил-2-нитроанилина, 1-амино-8-окси-2,6-нафталиндисульфокислоты (кислоты Аш), 2-метокси-4-(диэтиламино-сульфонил)-анилина, 2,5-дихлоранилина, альфа-нафтиламина, 4-аминобензойной кислоты, 2-аминобензойной кислоты и 3-аминобензольсульфокислоты. Синтезированные красители были охарактеризованы при помощи спектрального и тинкториального анализа.

Acidul difenilamino-4-sulfonic este un intermediar important pentru sinteza unui colorant de sulf (Imedialnenblau FBL) (I), care vopseşte bumbacul în albastru, rezistent la lumină şi tratamente umede [1]



(I)

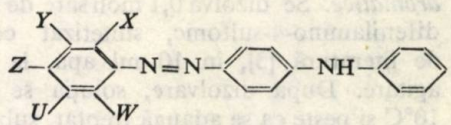
şi a unui colorant trifenilmetanic (Helvetiablau) (II), utilizat ca albastru de cerneală [2]:



(II)

Acidul difenilamino-4-sulfonic poate fi utilizat, însă, şi drept componentă de cuplare.

În scopul extinderii gamei de coloranţi amino-azoici acizi, în această lucrare se prezintă sinteza unor noi coloranţi din această clasă, prin cuplarea acidului difenilamino-4-sulfonic cu sărurile de diazoniu ale unor arilamine divers substituite, coloranţi cu formula generală (III_{1-10}) şi (IV_{1-2}):



(III_{1-10})

unde:

(III_1) $X = Y = Z = U = W = H$

(III_2) $X = Y = U = W = H$ $Z = NO_2$

(III_3) $X = NO_2$, $Y = U = W = H$, $Z = Cl$

(III_4) $X = OCH_3$, $Y = U = W = H$, $Z = NO_2$

(III_5) $X = NO_2$, $Y = U = W = H$, $Z = CH_3$

(III_6) $X = U = Cl$, $Y = Z = W = H$

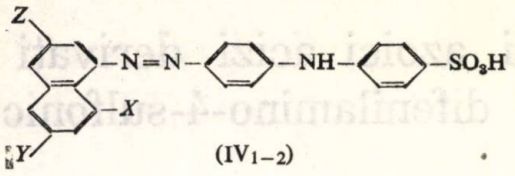
(III_7) $X = OCH_3$, $Z = SO_2N(C_2H_5)_2$, $Y = U = W = H$

(III_8) $X = Y = U = W = H$, $Z = -COOH$

(III_9) $X = COOH$, $Y = Z = U = W = H$

(III_{10}) $X = Z = U = W = H$, $Y = SO_3H$

Dr. chim. ION SEBE, ing. ADRIAN PANAITE şi ing. SABINA TASE, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

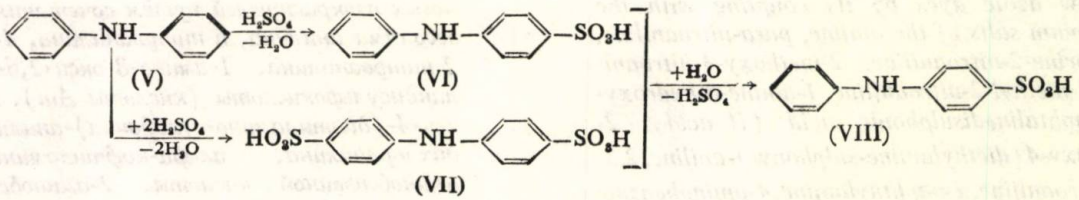


(IV_{1-2})

(IV_1) $X = Y = Z = H$

(IV_2) $X = OH$, $Y = Z = SO_3H$

Acidul difenilamino-4-sulfonic a fost obținut pe baza datelor din literatură [3]. Plecîndu-se de la faptul că reacția de sulfonare este reversibilă și că, la concentrații mici de acid, desulfonarea acidului 4,4-disulfonic la acid difenilamino-4-sulfonic este mai rapidă decît desulfonarea acidului difenilamino-4-sulfonic la difenilamină, prin sulfonarea totală a difenilaminei cu acid sulfuric 96%, în raport molar 8:1, în prezență de Na_2SO_4 anhidru, la 128—132°C, timp de 15 h, se obține acid difenilamino-4-sulfonic conform schemei:



I. Partea experimentală

1. *Sinteza coloranților* (III_{1-10}) *și* (IV_{1-2})

a. *Diazotarea* aminelor aromatice se face în maniera uzuală cu soluție de nitrit de sodiu 30%, în prezență de acid clorhidric, la 0—5°C. În final, soluția se aduce la *p*H = 4—5 cu acetat de sodiu.

b. *Cuplarea sărurilor de diazoniu ale aminelor aromatice.* Se dizolvă 0,1 moli sare de sodiu a acidului difenilamino-4-sulfonic, sintetizat conform datelor de literatură [3], în 10 ml apă, la 40—50°C, sub agitare. După dizolvare, soluția se răcește la 5—10°C și peste ea se adaugă treptat, sub agitare, soluția sării de diazoniu (0,1 moli), menținîndu-se permanent *p*H-ul = 4—5. După terminarea adăugării sării de diazoniu, se agită masa încă 1—3 h, la temperatura camerei, pentru definitivarea cuplării. Apoi se salifiază masa cu soluție saturată de clorură de sodiu, se filtrează, se spală precipitatul cu soluție saturată de clorură de sodiu și se usucă la 80°C. Randamentele reacțiilor și caracteristicile coloranților sînt date în tabelul 1.

2. *Analiza cromatografică, spectrală și tinctorială a coloranților* (III_{1-10}) *și* (IV_{1-2})

Puritatea coloranților a fost verificată prin cromatografie în strat subțire, utilizînd drept suport silicagelul, iar ca eluent acidul acetic pentru coloranții (III_{1-5}) și un amestec format din 5 părți *n*-propanol și o parte acid formic, pentru coloranții (III_{6-10}) și (IV_{1-2}). În toate cazurile, produsele s-au dovedit a fi pure. Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr cu un spectrometru Specord 75/R Carl Zeiss Jena.

Cu coloranții sintetizați s-au vopsit mostre de lînă 100%. Vopsirea s-a realizat la diferite valori ale *p*H și ale concentrației. Astfel, s-au realizat probe de vopsire la un *p*H cuprins între 2 și 5,5 și o concentrație între 0,5 și 4%.

Procedeul de vopsire aplicat este cel clasic de vopsire cu coloranți acizi, și anume: proba de material 4 g; volumul flotei de vopsire 200 cm^3/cuvă; concentrația colorantului 0,5—4% g/g material; mediul de reacție acid (5,5) realizat prin adăugare de acid acetic; egalizator Romopal I.L — 0,2 g/200 cm^3 flotă; Na_2SO_4 0,4 g/200 cm^3 flotă; durata vopsirii o oră de la atingerea temperaturii de 100°C.

După vopsire, mostrele obținute sînt supuse determinărilor de rezistență pentru evaluarea performanțelor colorantului sau pentru controlul vopsirilor (tabelul 2).

II. Rezultate și discuții

În spectrele în IR ale coloranților (III_{1-10}) și (IV_{1-2}), principalele grupe funcționale din moleculele acestora sînt puse în evidență prin benzi de absorbție, în concordanță cu datele din literatură [5]. Astfel, vibrațiilor asimetrice ν_{SO_2} din grupa sulfonică le corespund, în spectru, benzi intense în regiunea 1 340—1 360 cm^{-1}, iar vibrațiilor ν_{SO_2} simetrice, în regiunea 1 130—1 180 cm^{-1}.

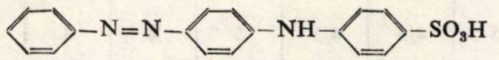
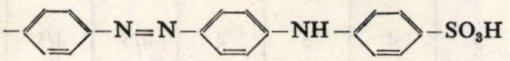
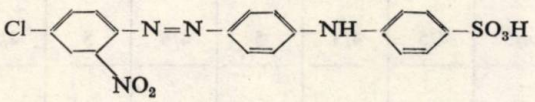
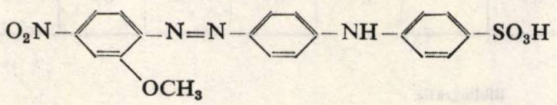
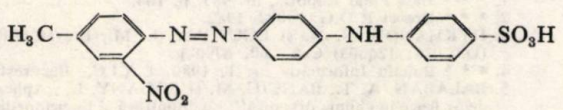
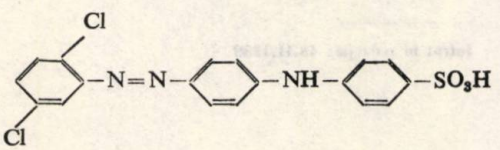
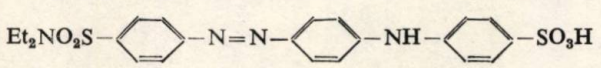
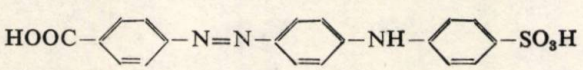
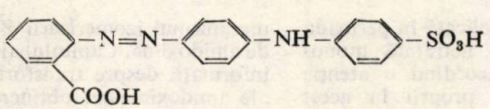
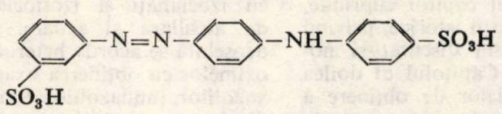
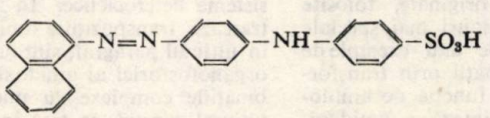
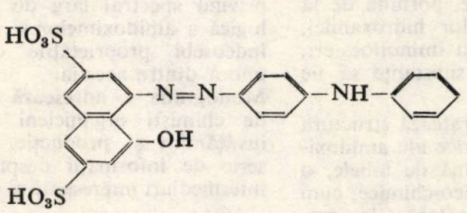
Grupa amino secundară a fost identificată prin absorbția ν_{NH} de la 3 450 cm^{-1} de intensitate medie. Grupele NO_2 au fost identificate prin absorbțiile ν_{NO_2} as. la 1 530 cm^{-1} și ale ν_{NO_2} sim. la 1 370 cm^{-1}. Grupa metil este identificată prin absorbțiile ν_{as} la 1 460 cm^{-1} și ν_{sim} la 1 380 cm^{-1}, iar grupele OCH_3 la ν_{as} = 1 250 cm^{-1}, ν_{sim} = 1 050 cm^{-1}, COOH la 3 300 și 1 720 cm^{-1}, iar C—Cl la 600 cm^{-1}.

Rezistențele vopsirilor (tabelul 2) sînt foarte bune la frecare uscată pentru coloranții (III_2), (III_5), (III_7), (IV_2), la apă rece pentru coloranții (III_2), (III_5), (III_7), la transpirații alcaline pentru coloranții (III_2), (III_4), (IV_2), și la transpirații acide pentru coloranții (III_4), (IV_2).

Coloranții sintetizați vopsesc lîna în culori luminoase. Vopsirile au rezistențe foarte bune la frecare, spălare, la 40°C, și apă rece. Colorantul (IV_2) obținut prin cuplarea acidului difenilamino-4-sulfonic cu acidul H se remarcă prin performanțe tinctoriale deosebite.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR (III_{1-10}) ȘI (IV_{1-2})

Colorant	Formulă	*p*H cuplare	Temperatură cuplare, °C	Timp cuplare, h	η, %	Culoare pe mostră de lînă
(III_1)		5	10	2	92	galben
(III_2)		4—4,5	10	1	84	roșu
(III_3)		4,5	5	1,5	87	portocaliu
(III_4)		4—4,5	5	1,5	90	bordo
(III_5)		4	5	1	96,5	carmin
(III_6)		5	15	3	92	portocaliu
(III_7)		4	5	2	92	portocaliu
(III_8)		5	12	3	64	galben-portocaliu
(III_9)		4	15	2	80	galben închis
(III_{10})		4	8—10	4	71,5	galben strălucitor
(IV_1)		4	15	2	66	portocaliu
(IV_2)		4	30	6	98,1	violet

Tabelul 2

REZISTENŢELE TINCTORIALE ALE COLORANŢILOR (III_{1-10}) ŞI (IV_{1-2})

Determinarea	Colorant											
	(III_1)	(III_2)	(III_3)	(III_4)	(III_5)	(III_6)	(III_7)	(III_8)	(III_9)	(III_{10})	(IV_1)	(IV_2)
Rezistenţa la frecare uscată STAS 5777-74 [4]	4	5	4/5	4/5	5	4	5	4	5	5	4	5
Rezistenţa la apă rece STAS 5777-74 [4]	5	5	4	4/5	5	4/5	4/5	5	4	4	4/5	5
Rezistenţa la spălare la 40°C STAS 5777-74 [4]	4/5	4/5	5	4/5	5	4	5	4	4/5	4/5	5	5
Rezistenţa la transpiraţie alcalină STAS 5777-74 [4]	5	5	3/4	5	4/5	4/5	4/5	5	4/5	5	4/5	5
Rezistenţa la transpiraţie acidă STAS 5777-74 [4]	4/5	4/5	3/4	5	4/5	5	4/5	4/5	5	4/5	5	5

III. Concluzii

Acidul difenilamino-4-sulfonic poate fi utilizat drept componentă de cuplare, la *p*H 4—5, cu amine aromatice diazotate divers substituite conducînd la coloranţi aminoazoici acizi.

Produsele astfel obţinute vopsesc lîna 100% în culori vii, cu rezistenţe remarcabile, ceea ce atestă posibilitatea utilizării lor în practică.

Bibliografie

1. * * * Bios Final Reports, nr. 983, p. 104.
2. * * * Brevet R.D.G. 73092, 1982.
3. DYKHANOV, N. N. şi EGUPOVA, L. M., Brevet U.R.S.S. 166557 (U.C.076; 12q603) C.A., **60**, 6790 g.
4. * * * Buletin Informativ nr. 1, 1980, L.A.I.C., Bucureşti.
5. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică". Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

Intrat în redacţie: 18.II.1988

recenzii

I.A.POPLAVSKAIA şi R.G.KURMANGALIEVA: Himia amidoksimov. **Chimia amidoximelor**, Ed. Nauka, R.S.S. Kazahă, Alma-Ata, 1988, 144 pag.

Amidoximele, combinaţii cu formula generală $R-C(=NOH)NH_2$ care pot fi definite ca oximele amidelor acizilor carboxilici sau ca amidele acizilor hidroxamici, prezintă interes ca materii prime pentru sinteza compuşilor heterociclici cu azot şi ca substanţe care pot avea activitate biologică. Astfel, printre amidoxime, s-au găsit combinaţii care au acţiune antimicrobiană, fungicidă, hipotensivă şi hipoglicemică, erbicidă şi insecticidă. În prezent, se efectuează cercetări în vederea găsirii unor amidoxime cu acţiune psihotropă, antitumorală, contra leucemiei. Se cunoaşte utilizarea amidoximelor ca reactivi analitici pentru identificarea ionilor unor metale. Capacitatea amidoximelor de a forma combinaţii complexe permite utilizarea lor ca agenţi de extracţie pentru cantităţi mici de metale neferoase. Amidoximele sînt cunoscute de peste 100 de ani. Autorii monografiei recenzate au trecut în revistă literatura publicată în perioada 1960—1985, perioadă netratată monografic în literatură, acordînd o atenţie deosebită cercetărilor proprii în acest domeniu. Monografia se compune din cinci capitole. Primul capitol cuprinde, succint, unele informaţii istorice, privind dezvoltarea domeniului discutat şi nomenclatura folosită. Capitolul al doilea este consacrat metodelor de obţinere a amidoximelor, atît a celor binecunoscute cît şi a metodelor originale, folosite pentru sinteza unor tipuri mai speciale de aceşti compuşi. Se dau exemple de sinteză de noi combinaţii prin transformări care nu implică funcţia de amidoximă. Metodele de sinteză a amidoximelor sînt relativ simple, pornind de la nitrili, cloruri ale acizilor hidroxamici, tioamide, iminoesteri sau iminotioesteri, ceea ce face ca aceste substanţe să fie uşor accesibile.

În capitolul al 3-lea se tratează structura şi proprietăţile acido-bazice ale amidoximelor. Se dau, sub formă de tabele, o serie de caracteristici fizico-chimice, cum ar fi date spectrale, constante de ionizare şi altele. Se discută condiţiile şi mecanismul izomerizării *Z*, *E* a grupării de amidoximă. Capitolul al 4-lea cuprinde informaţii despre transformările chimice ale amidoximelor: obţinerea din acestea a amidelor, oxidarea şi reducerea, reacţiile cu izocianaţi şi izotiocianaţi, reacţiile de alchilare şi acilare. O importanţă deosebită se acordă heterociclizării amidoximelor cu obţinerea oxadiazolilor, izoxazolilor, imidazolilor, triazolilor, pirimidinelor, oxadiazinelor, purinelor şi a altor sisteme heterociclice. În continuare, se tratează transpoziţiile amidoximelor, iar în ultimul paragraf, sînt descrişi derivaţii organofosforici ai amidoximelor şi combinaţiile complexe cu unele metale. În ultimul capitol, se trec în revistă datele privind spectrul larg de activitate biologică a amidoximelor şi derivaţilor lor, îndeosebi proprietăţile citostatice ale unora dintre aceştia.

Monografia se adresează unui cerc larg de chimişti organicieni din cercetare, învăţămînt şi producţie, oferindu-le o serie de informaţii despre o clasă de intermediari interesantă şi de perspectivă.

TAMARA AMBRUŞ

AURELIA VASILE
NECULAI IORGA
MIHAI CRUCEANU

Stabilitatea termică a zeoliților înalt-silicioși ZSM—5

C.Z.: 661.183.124

Lucrarea prezintă rezultate obținute la studiul comportării termice a unor produse zeolitice ZSM-5 cristalizate în prezență de compuși organici diferiți. S-a arătat că, independent de natura compusului organic prezent la sinteză, structura ZSM-5 obținută este stabilă pe intervalul de temperatură 20—1 000°C, iar interacțiunea apă—rețea este slabă. Stabilitatea compusului organic oclus în canalele rețelei zeolitice este dependentă de solubilitatea sa în lichidul mamă. S-a observat, de asemenea, că substanța organică se înglobează progresiv în rețeaua zeolitică, pe măsura formării acesteia, imprimînd produsului obținut particularități singulare la comportarea termică.

The paper presents the results obtained by the study of the thermal behaviour of some ZSM-5 zeolites crystallized in the presence of different organic compounds. The studies show that irrespective of the organic compound, the obtained ZSM-5 structure is stable in the temperature range of 20—1000°C, and the water-network interaction is weak. The stability of the organic compound in the channels of the zeolitic network depends on its solubility in the mother liquid. The organic substance is gradually incorporated in the zeolitic network, all along its building-up, thus conferring special characteristics of thermal behaviour to the product.

В работе представлены результаты, полученные при изучении термического поведения некоторых цеолитных продуктов ZSM-5, кристаллизованных в присутствии различных органических веществ. Показано, что, независимо от характера органического вещества, в присутствии которого проводился синтез, структура полученного ZSM-5 является стабильной в интервале температур 20—1000°Ц, а взаимодействие вода-решётка является слабым. Устойчивость органического соединения, замкнутого в каналах цеолитной решётки зависит от его растворимости в маточной жидкости. Было также замечено, что органическое вещество прогрессивно включается в цеолитную решётку по мере ее образования, что придаёт получаемому продукту необычные особенности с точки зрения термического поведения.

Cristalizarea zeoliților înalt-silicioși ZSM-5 necesită prezența unui compus organic, care are rolul de a dirija și favoriza formarea structurii cristaline. Gama de compuși organici utilizați în acest scop s-a diversificat foarte mult, incluzînd compuși cu forme și mărimi moleculare diferite, ca, de exemplu: compuși cuaternari de amoniu [1], amine primare și secundare [2], diamine [3—5], alcooli [6, 7], poliamine [8], N-metilpirolidonă [9], amestecuri de alcooli-amine [10].

În decursul cristalizării, compusul organic rămîne oclus în canalele zeolitului, blocînd intrarea moleculelor-oaspete, ceea ce îl face inutilizabil pentru procese de adsorbție, schimb ionic sau cataliză. În mod obișnuit, eliberarea canalelor zeolitice se face termic.

Comportarea la încălzire a produselor zeolitice ZSM-5 în forma rezultată din sinteză furnizează informații, atît despre cantitatea și modul de eliminare a compusului organic oclus, cît și despre înglobarea acestuia în structura cristalină zeolitică.

Lucrarea prezintă rezultate obținute la studiul comportării termice a unor produse zeolitice ZSM-5 cristalizate, în prezență de compuși organici diferiți. Opțiunea pentru compușii organici a avut la bază solubilitatea acestora în mediul de cristalizare a zeolitului ZSM-5.

I. Partea experimentală

Produsele zeolitice ZSM-5 au fost sintetizate conform unor procedee originale [7, 9, 10], compușii organici utilizați fiind: alcoolul etilic, *n*-propilic

Dr. chim. AURELIA VASILE și prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. NECULAI IORGA, Universitatea din Iași. Facultatea de Biologie, Geologie, Geografie.

şi *n*-butilic, amestecurile alcool etilic—etilendiamină, respectiv N-metilpirolidonă.

Toate produsele zeolitice au fost pregătite identic în vederea analizei termice, iar derivatogramele au fost înregistrate la un aparat tip F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

II. Rezultate şi discuţii

Pe baza curbelor TG s-a calculat pierderea de masă în diverse intervale de temperatură, rezultatele fiind prezentate, împreună cu unele caracteristici ale produselor zeolitice, în tabelul 1.

Din datele redate în tabelul 1 rezultă că produsele zeolitice ZSM-5 analizate sînt stabile din punct de vedere termic pe tot intervalul de temperatură studiat (20—1 000°C), iar pierderile de masă înregistrate pot fi diferenţiate în două categorii, şi anume:

— pierderi de masă în intervalul de temperatură înaltă (250—800°C);

— pierderi de masă în intervalul de temperatură moderată (20—250°C).

Ca apreciere generală, se consideră că pierderile de masă înregistrate în intervalul de temperatură moderată pot fi atribuite deshidratării, iar cele din intervalul de temperatură înaltă, descompunerii compusului organic oclus în sistemul de canale al reţelei zeolitice.

Interpretarea rezultatelor privind comportarea la încălzire a produselor zeolitice ZSM-5 studiate trebuie făcută în mod diferenţiat, în raport cu natura compusului organic utilizat la sinteză.

Comportarea termică a produselor zeolitice ZSM-5 cristalizate în prezenţă de alcooli inferiori este redată în figura 1. Se constată că aceste produse au comun un prim pic pe curba DTG situat la temperaturi sub 110°C, pe care autorii îl atribuie eliminării apei de suprafaţă.

Produsele ZSM-5 cristalizate în prezenţă de alcool etilic au o comportare aparte, prezentînd pierdere de masă într-un singur interval de temperatură (20—275°C).

Avînd în vedere solubilitatea în apă a celor trei alcooli, se poate afirma că alcoolul etilic părăseşte

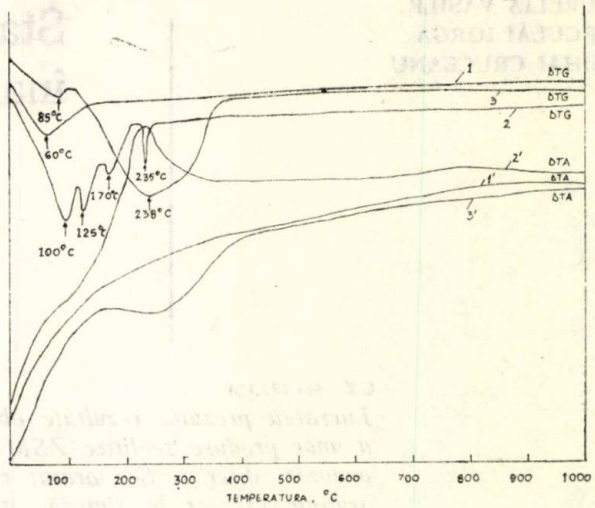


Fig. 1. Curbe DTG şi DTA caracteristice produselor zeolitice ZSM-5, cristalizate în prezenţa alcoolilor inferiori: *1*, *1'* — produs Z_1; *2*, *2'* — produs Z_6; *3*, *3'* — produs Z_4.

canalele reţelei zeolitice în timpul spălării produsului, iar pierderea de masă înregistrată se datoreşte numai eliminării apei de suprafaţă. De remarcat faptul că pe curba DTA nu se înregistrează efect endoterm, fapt ce indică o slabă interacţiune apă—reţea.

Produsele zeolitice ZSM-5 cristalizate în prezenţă de alcool *n*-propilic prezintă două picuri pe curba DTG, în domeniul temperaturilor moderate, şi anume la 100, respectiv 170°C. Acestea se pot atribui pierderii apei de suprafaţă şi, respectiv, a unei părţi din alcoolul *n*-propilic oclus, fără modificarea naturii sale chimice, în canalele zeolitului, Picul de la 235°C (intervalul de temperatură înaltă). asociat cu un efect exoterm, poate fi atribuit eliminării alcoolului *n*-propilic, care este mai puternic reţinut în canalele zeolitului. Pe măsura eliberării, alcoolul *n*-propilic se oxidează la CO_2 şi H_2O, explicîndu-se astfel prezenţa efectului exoterm înregistrat.

În cazul cristalizării în prezenţă de alcool *n*-butilic, produsele zeolitice ZSM-5 prezintă pe curba DTG un pic foarte larg, situat la 238—260°C, însoţit de efect endoterm pe curba DTA. Această comportare se datoreşte eliminării alcoolului *n*-bu-

Tabelul 1

PIERDERI DE MASĂ CALCULATE PENTRU PRODUSE ZSM-5

Produs zeolitic ZSM-5	Formator organic	Cristalinitate, %	Intervale de temperatură, °C				Pierderi de masă, %				Pierderi de masă totale, %
			I	II	III	IV	I	II	III	IV	
Z_1	EtOH	98	20—275	—	—	—	7,50	—	—	—	7,50
Z_3	PrOH	93	20—185	185—680	—	—	7,79	2,81	—	—	10,6
Z_4	BuOH	91	20—120	120—600	—	—	0,67	11,4	—	—	12,1
Z_5	EtOH+EDA	98	20—120	120—300	300—600	—	2,66	2,25	6,66	—	11,5
Z_6	EtOH+EDA	95	20—120	120—250	250—620	—	2,79	1,79	6,86	—	11,4
Z_2	NMP	98	20—250	250—360	360—520	520—1 000	4,05	1,25	2,12	0,65	8,07
Z_7	NMP	60	20—458	458—1 000	—	—	3,72	0,84	—	—	4,56
Z_8	NMP	41	20—850	—	—	—	2,91	—	—	—	2,91
Z_9	NMP	28	20—800	—	—	—	2,40	—	—	—	2,40

tilic oclus în canalele zeolitului, care, datorită micii sale solubilităţi, nu se îndepărtează prin spălare cu apă. Efectul endoterm prezent atestă existenţa unei interacţiuni relativ puternice alcool *n*-butilic—reţea zeolitică.

Comparînd între ele produsele zeolitice sintetizate în prezenţa unor amestecuri alcool etilic—etilendiamină, în diverse proporţii (fig. 2), se constată o comportare similară, înregistrîndu-se mici deplasări ale picurilor de pe curbele DTG către temperaturi mai mari, odată cu creşterea concentraţiei aminei.

Ambele produse prezentate (fig. 2) pierd apa de suprafaţă, slab legată de reţea (fără efect endoterm), la 70, respectiv 90°C.

Este de presupus că, şi în acest caz, eliminarea alcoolului etilic se face în majoritate prin spălare, pe cînd etilendiamina se elimină termic în două stadii. Primul stadiu, însoţit de efect endoterm, este situat la temperaturi moderate, 180, respectiv 195°C şi se datoreşte eliminării etilendiaminei ce umple porii şi interacţionează slab cu reţeaua zeolitică. În al doilea stadiu, se elimină etilendiamina, legată mai puternic de reţeaua zeolitică, iar, pe măsura eliminării, aceasta se oxidează.

Deoarece produsele cristalizate în prezenţă de amestecuri alcool etilic—etilendiamină în proporţii diferite se comportă identic (fig. 2, tabelul 1), se poate afirma că întotdeauna reţeaua zeolitică ZSM-5 închide în sistemul său de canale aceeaşi cantitate de compus organic.

Urmărindu-se comportarea termică a produselor zeolitice cristalizate în prezenţă de N-metilpirolidonă (fig. 3), se constată că ele pierd apa de suprafaţă la temperaturi de circa 100°C, fără înregistrarea unui efect endoterm. Eliminarea compusului organic se face şi în acest caz în două stadii, şi anume: în intervalul 250—360°C, respectiv 360—720°C.

Caracteristică acestor probe este apariţia unor mici pierderi de masă (0,65%) la temperaturi înalte

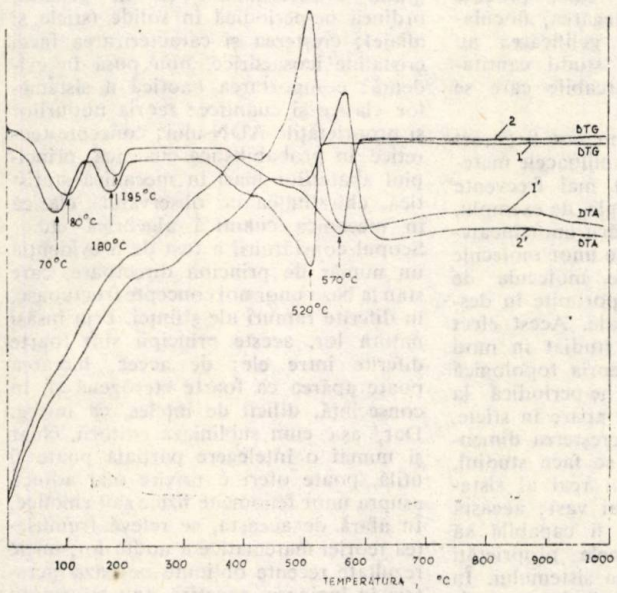


Fig. 2. Curbe DTG şi DTA caracteristice produselor zeolitice ZSM-5, cristalizate în prezenţa amestecurilor alcool etilic—etilendiamină:
1, 1' — produs Z_4; *2, 2'* — produs Z_3.

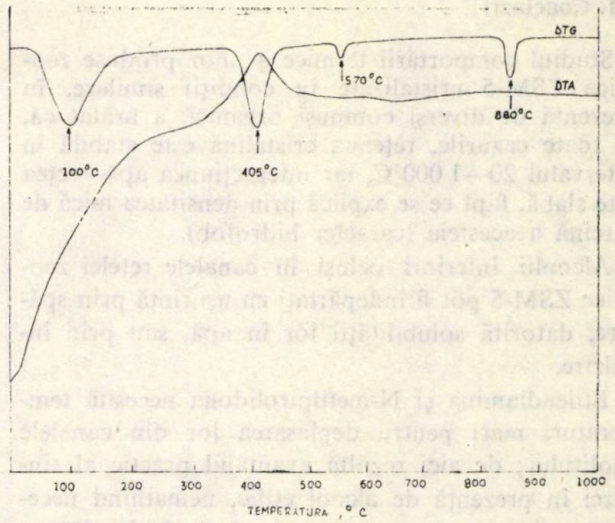


Fig. 3. Curbe DTG şi DTA caracteristice produselor zeolitice ZSM-5, cristalizate în prezenţa N-metilpirolidonei.

(880°C). Se consideră că acestea se datoresc îndepărtării cocsului rezultat prin oxidarea compusului organic, deşi este posibilă şi o slabă dehidroxilare a reţelei zeolitice.

Comparînd curbele TG ale tuturor produselor ZSM-5 prezentate, se constată că cel mai uşor se îndepărtează din canalele reţelei zeolitice alcoolii, iar etilendiamina şi N-metilpirolidona se elimină la temperaturi mai mari şi apropiate, conform ordinii:

$$EtOH < PrOH < BuOH < EDA \simeq NMP$$

Cu scopul de a surprinde modul în care este înglobat compusul organic în reţeaua zeolitică ZSM-5, în decursul formării acesteia, s-a urmărit derivatografic variaţia cantităţii de N-metilpirolidonă eliminată din produse cu diferite grade de cristalinitate (fig. 4).

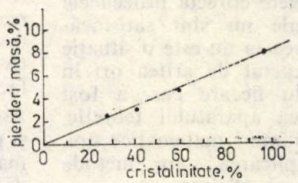


Fig. 4. Corelaţie între pierderea de masă datorată descompunerii N-metilpirolidonei şi gradul de cristalinitate al produselor zeolitice ZSM-5.

Se constată existenţa unei variaţii liniare, ceea ce înseamnă că N-metilpirolidona se încorporează progresiv în reţeaua zeolitică, pe măsura formării acesteia, de unde se poate presupune că aceasta nu are rolul unei simple umpluturi organice a porilor, ci participă la compensarea sarcinii negative excedentare.

Compusul organic prezent la sinteză, conform naturii şi rolului pe care îl îndeplineşte, imprimă zeolitului format particularităţi singulare în comportarea termică.

III. Concluzii

Studiul comportării termice a unor produse zeolitice ZSM-5 cristalizate în condiţii similare, în prezenţă de diverşi compuşi organici, a arătat că, în toate cazurile, reţeaua cristalină este stabilă în intervalul 20—1 000°C, iar interacţiunea apă—reţea este slabă, fapt ce se explică prin densitatea mică de sarcină a acesteia (caracter hidrofob).

Alcoolii inferiori ocluşi în canalele reţelei zeolitice ZSM-5 pot fi îndepărtaţi cu uşurinţă prin spălare, datorită solubilităţii lor în apă, sau prin încălzire.

Etilendiamina şi N-metilpirolidona necesită temperaturi mari pentru deplasarea lor din canalele zeolitului; de aici rezultă avantajul practic al sintezei în prezenţă de alcool etilic, nemaifiind necesară calcinarea la temperaturi relativ înalte (500—550°C). Cu cît solubilitatea compusului organic în lichidul-mamă este mai mare, cu atît stabilitatea sa în canalele zeolitului va fi mai mică.

S-a observat că substanţa organică prezentă în mediul de cristalizare se înglobează progresiv în reţeaua zeolitică, pe măsura formării acesteia, imprimînd produsului obţinut particularităţi singulare la comportarea termică.

Bibliografie

1. ARGAUER, R. J. şi LANDOLT, G. R., Brevet S.U.A. 3702886, 1972.
2. RUBIN, M. K., ROSINSKI, E. J. şi PLANK, C. P., Brevet S.U.A. 4151189, 1979.
3. ROLLMAN, L. D. şi VALYOCSIK, E. W., Brevet S.U.A. 4108881, 1978.
4. ROLLMAN, L. D. şi VALYOCSIK, E. W., Brevet S.U.A. 4139600, 1979.
5. MAROSI, L., SCHWARZMANN, M. şi STABENOW, J., Brevet Eur. Pat. Appl. 49386, 1982.
6. WHITTAM, T. V., Brevet Eur. Pat. Appl. 54386, 1982.
7. VASILE, A. şi CRUCEANU, M., Brevet R.S.R. 86665, 1984.
8. MAROSI, L. şi SCHLIMPER, H., Brevet Eur. Pat. Appl. 41621, 1981.
9. VASILE, A., CRUCEANU, M., BILBA, N. şi ABABI, V., Brevet R.S.R. 86668, 1984.
10. VASILE, A., CRUCEANU, M. şi BILBA, N., Brevet R.S.R. 89122, 1986.

Intrat la redacţie: 10.III.1988.

recenzii

* * * „Fractals, Quasicrystals, Chaos, Knots and Algebraic Quantum Mechanics", **Fractali, cvasicristale, haos, noduri şi mecanică cuantică algebrică.** Editori: A. AMMAN, L. CEDERBAUM şi W. GANS. NATO-ASI Series, Series C, No. 235. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1988, 331 pag.

Mai există încă multe fenomene fizice şi chimice pentru a căror explicare teoretică şi înţelegere corectă procedeele matematice actuale nu sînt satisfăcătoare. De fapt, aceasta nu este o situaţie nouă — ea s-a repetat de atîtea ori în istoria ştiinţei. În fiecare caz, a fost necesară revizuirea aparatului teoretic, elaborarea unor ramuri matematice noi, dezvoltarea şi aplicarea unor metode mai puternice, mai eficiente.

Spre exemplu, multe structuri din natură care par diferite şi complet neregulate cînd sînt observate la scări geometrice diferite, se dovedesc, de fapt, similare cînd sînt examinate la o scară comparabilă. Este vorba aici de un nou tip de simetrie şi de un nou principiu de invarianţă — „invarianţa de scală". Aceasta este prezentă într-un număr mare de forme neregulate, de exemplu în forma ţărmurilor, a copacilor, a rîurilor sau a norilor. În fizică şi chimie, astfel de structuri pot fi întîlnite în fenomene foarte variate, cum ar fi mişcarea browniană, curgerea lichidelor prin medii poroase, conductivitatea electrică în materiale mixte conductor-izolator, procesele de gelificare sau de vulcanizare a polimerilor şi în numeroase procese „de creştere". Astfel de structuri neregulate nu pot fi descrise şi cuantificate cu aparatul matematic tradiţional; pentru a o face, a fost necesară introducerea unui nou concept, acela de *fractal*, cu ajutorul căruia pot fi analizate grupări mari de atomi şi molecule, în care dispunerea spaţială a acestora este complexă şi neregulată şi care poate pune în evidenţă proprietăţile de simetrie ale acestor formaţiuni neregulate. Pe această cale, procese complexe cum ar fi agregarea, floculare, polimerizarea sau gelificarea au devenit accesibile unor studii cantitative, cu rezultate remarcabile care se fac deja simţite.

Asemenea situaţii care nu pot fi corect şi profund studiate prin mijloacele matematicii tradiţionale sînt mai frecvente decît s-ar crede. În biologie, de exemplu, se ridică problema formării unor încatenări şi noduri în lanţurile unor molecule foarte lungi, cum este molecula de ADN, cu consecinţe importante în desfăşurarea proceselor vitale. Acest efect de încatenare poate fi studiat în mod adecvat doar aplicînd teoria topologică a *nodurilor*. Ordinea ne-periodică la lungă distanţă, aşa cum apare în sticle, poate fi cercetată prin creşterea dimensiunii spaţiilor în care se face studiul, prin înglobarea spaţiului real al sistemului într-un spaţiu mai vast; această operaţie s-a dovedit a fi capabilă să scoată în evidenţă unele proprietăţi inedite şi interesante ale sistemului. În mecanica cuantică, o serie întreagă de efecte şi interacţiuni fine nu pot fi studiate decît recurgînd la aşa-numita „algebră C*".

Toate aceste ramuri noi ale matematicii, care îşi găsesc din ce în ce mai multe utilizări în fizică, chimie şi biologie, au constituit obiectul unei consfătuiri multidisciplinare care a avut loc la Acquafredda di Maratea, Italia, în octombrie 1987. Au fost prezentate, cu acest prilej, 21 de comunicări referitoare la: utilizarea conceptului de fractal în chimie, cinetică chimică şi cataliză; cristalografia cvasicristalelor şi, în general, ordinea ne-periodică în solide (sticle şi aliaje); creşterea şi caracterizarea fazei cristaline icosaedrice, nou pusă în evidenţă; comportarea haotică a sistemelor clasice şi cuantice; teoria nodurilor şi proprietăţile ADN-ului; concepte teoretice în probabilistica cuantică, principiul abaterilor mari în mecanica statistică, chiralitatea ca observabilă clasică în mecanica cuantică algebrică etc. Scopul consfătuirii a fost de a evidenţia un număr de principii directoare, care stau la baza unor noi concepte fructuoase, în diferite ramuri ale ştiinţei. Prin însăşi natura lor, aceste principii sînt foarte diferite între ele: de aceea, lucrarea poate apărea ca foarte eterogenă şi, în consecinţă, dificil de înţeles, ca întreg. Dar, aşa cum subliniază editorii, chiar şi numai o înţelegere parţială poate fi utilă, poate oferi o privire mai adîncă asupra unor fenomene fizice sau chimice. În afară de aceasta, se relevă frumuseţea teoriei matematice a nodurilor, unele rezultate recente obţinute pe baza acesteia în ingineria genetică, sau informaţii despre haos şi fractali şi despre rolul acestora în fenomenele naturale.

A. BUTUCELEA

NICOLAE AELENEI
STELIAN PETRESCU
VALERIA MUCEA

Proprietăți fizice ale sistemului $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$

C.Z.: 541.123.2

S-au determinat densitățile, viscozitățile dinamice și capacitățile calorice specifice pentru o serie de soluții din sistemul $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ în intervalul de temperatură 20—40°C. De asemenea, s-a determinat efectul termic de dizolvare a KCl în soluție apoasă de sulfat de amoniu de concentrație 30%.

The density, the dynamic viscosity and the heat capacity of a series of solutions in the $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ system in the 20—40°C temperature range have been determined. The thermal effect of KCl dissolution in a 30% ammonium sulphate aqueous solution has also been determined.

Определены плотности, динамические вязкости и удельные теплоёмкости ряда растворов системы $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ в пределах температуры 20—40°Ц. Был также определён тепловой эффект растворения KCl в водном растворе сульфата аммония концентрацией 30%.

În cadrul unor studii anterioare [1—2], s-a pus la punct o tehnologie de obținere a sulfatului de potasiu în care se utilizează, ca materii prime, soluția de sulfat de amoniu rezultată la fabricarea caprolactamei, clorură de potasiu și fosfogips — produs secundar în industria acidului fosforic. Date fiind cantitățile mari de soluție de sulfat de amoniu, obținerea sulfatului de potasiu prin această tehnologie prezintă o importanță deosebită pentru economia națională.

Tehnologia propusă presupune, într-o primă etapă, dizolvarea clorurii de potasiu în soluția de sulfat de amoniu. Această etapă a fost cercetată experimental, la scară de laborator, stabilindu-se influența diverșilor factori asupra cineticii procesului global și elaborîndu-se modelele macrocinetice și matematice de desfășurare a procesului în anumite condiții de lucru [3—5]. Optimizarea procesului în vederea rentabilizării tehnologiei implică o analiză în vederea micșorării coeficienților de consum de materiale și energie. Stabilirea valorilor optime ale coeficienților de consum este legată de cunoașterea unor proprietăți fizice ale sistemului, cum ar fi: densitatea, viscozitatea, capacitățile calorice specifice, efectele termice de proces etc. Întrucît în literatura de specialitate [6—9] nu se găsesc date decît pentru proprietățile fizice ale sistemelor binare $KCl-H_2O$ și $(NH_2)_2SO_4-H_2O$, pentru completarea datelor necesare, în această lucrare se prezintă rezultatele experimentale privind densitatea, viscozitatea și capacitatea calorică specifică a unor soluții din sistemul $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, în funcție de temperatură și de compoziția soluției. Atît intervalul de temperatură cît și domeniul de compoziție corespund acelora întîlnite în procesul tehnologic de obținere a sulfatului de potasiu.

De asemenea, s-a determinat efectul termic al procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, la 25°C, în funcție de concentrația KCl în soluția finală.

1. Partea experimentală

Densitatea, viscozitatea și capacitatea calorică specifică s-au determinat utilizînd patru soluții sintetice avînd compozițiile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR SINTETICE UTILIZATE

Soluția	1	2	3	4
KCl, %	2,50	5,00	7,50	10,00
$(NH_4)_2SO_4$, %	9,75	9,50	9,25	9,00
H_2O, %	87,75	85,50	83,25	81,00

Densitatea soluțiilor s-a determinat în intervalul de temperatură 20—40°C, cu un picnometru de 25 cm^3, prevăzut cu capilară de umplere și termometru. Termostatarea picnometrului s-a făcut cu

Dr. chim. NICOLAE AELENEI, dr. ing. STELIAN PETRESCU și ing. VALERIA MUCEA, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

o precizie de $\pm 0{,}05$°C, iar cîntăririle s-au efectuat cu precizia de 10^{-4} g. La fiecare temperatură volumul picnometrului s-a determinat folosind drept lichid etalon apa, pentru care s-a considerat densitatea citată în [10]. Pentru fiecare soluție și la fiecare temperatură, s-au efectuat cîte trei-patru determinări experimentale, considerîndu-se media aritmetică a valorilor obținute. Erorile de măsură s-au situat sub 1%.

Viscozitatea dinamică a soluțiilor s-a determinat cu un viscozimetru cu nivel suspendat de tip Ubbelohde, avînd constanta $K = 0{,}005$ cSt s^{-1}, pentru care nu a fost necesară aplicarea corecțiilor Hagenbach-Couette. Ca lichid de referință, s-a utilizat apa, pentru care s-au considerat viscozitățile dinamice din [10]. Determinările s-au efectuat în intervalul de temperatură 20—40°C, termostatarea realizîndu-se cu o precizie de $\pm 0{,}05$°C. Atît pentru soluții, cît și pentru apă, s-au făcut cîte 10 determinări ale timpului de scurgere, considerîndu-se media aritmetică a valorilor obținute.

Capacitățile calorice specifice și efectele termice de dizolvare a KCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$ s-au determinat cu un calorimetru adiabatic cu manta izotermă. Pentru micșorarea schimbului de căldură cu mediul exterior, vasul calorimetric a fost plasat într-un termostat cu aer, a cărui temperatură a fost astfel potrivită încît să fie cu 1—2°C mai mare decît temperatura din vasul calorimetric. Determinarea constantei calorimetrului s-a făcut prin etalonare electrică, utilizînd o rezistență din cantal cu 25 W, alimentată la o tensiune stabilizată de 80 V. Puterea debitată de rezistență s-a măsurat cu un Wattmetru EL-21, avînd clasa de precizie 0,2. Ca lichid de imersie în vasul calorimetric, s-a folosit apa, pentru care s-au considerat capacitățile calorice specifice citate în literatură [10]. Atît în cazul etalonării calorimetrului, cît și în cazul determinării capacităților calorice specifice ale soluțiilor, variațiile de temperatură din vasul calorimetric s-au măsurat cu un termometru Beckmann, citirile efectuîndu-se cu precizia de 10^{-3} grade, iar creșterea de temperatură în urma încălzirii electrice s-a evaluat prin interpolarea grafică a datelor temperatură — timp. Constanta calorimetrului s-a calculat cu relația:

$$C = \frac{P \cdot \tau}{\Delta T_e} - m_a c_a, \ \mathrm{JK^{-1}} \qquad (1)$$

unde:

- P este puterea debitată de rezistența electrică, W;
- τ — timpul de încălzire, s;
- ΔT_e — creșterea temperaturii în vasul calorimetric, K;
- m_a — masa apei din calorimetru, kg;
- c_a — capacitatea calorică specifică a apei, J kg^{-1} K^{-1}.

S-au efectuat 20 de determinări ale constantei calorimetrului care acoperă intervalul de temperatură 15—40°C. Rezultatele experimentale relevă o dependență liniară a constantei calorimetrului de temperatură. Prelucrarea datelor prin metoda celor mai mici pătrate a dus la următoarea relație de dependență:

$$C = 251{,}6 + 4{,}92\ t, \ \mathrm{JK^{-1}} \qquad (2)$$

în care t — este temperatura de lucru, exprimată în °C.

Pentru determinarea capacităților calorice specifice ale soluțiilor în vasul calorimetric, s-a introdus un volum de soluție egal cu volumul de apă utilizat la etalonare (500 cm^3), iar încălzirea electrică s-a condus în aceleași condiții ca și în cazul etalonării. Capacitatea calorică specifică a soluției s-a calculat cu relația:

$$c = \frac{\frac{P \cdot \tau}{\Delta T} - C}{V_s \cdot d_s}, \ \mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}} \qquad (3)$$

unde:

- P este puterea debitată de rezistență, W;
- τ — timpul de încălzire, s;
- ΔT — creșterea temperaturii în vasul calorimetric, K, evaluată prin interpolare grafică;
- C — constanta calorimetrului, JK^{-1};
- V_s — volumul soluției, m^3;
- d_s — densitatea soluției la temperatura la care a fost măsurat volumul, $kg \cdot m^{-3}$.

Temperatura la care se consideră valoarea capacității calorice specifice într-un experiment dat s-a calculat ca media aritmetică a temperaturii inițiale și temperaturii soluției după încălzirea electrică. În majoritatea experimentelor, încălzirea a fost astfel condusă încît variația temperaturii soluției să nu depășească 1°C.

Căldura de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de $(NH_4)_2SO_4$ s-a determinat la 25°C, cu același calorimetru. Soluția de sulfat de amoniu, de concentrație 30% $(NH_4)_2SO_4$, s-a introdus în vasul calorimetric, iar clorura de potasiu solidă s-a introdus într-o fiolă din sticlă cu pereții subțiri, plasată în soluție. După stabilirea echilibrului termic la temperatura de 25,5°C, clorura de potasiu s-a amestecat cu soluția — prin spargerea fiolei. Temperatura în vasul calorimetric s-a urmărit la termometrul Beckmann, cu precizia de 10^{-3} grade, citirile efectuîndu-se la intervale de timp de 1 min., atît înainte de amestecare cît și după dizolvarea clorurii de potasiu, iar variația temperaturii în vasul calorimetric, ca urmare a dizolvării KCl, s-a evaluat prin interpolare grafică. Capacitatea calorică a sistemului calorimetric cu soluție s-a determinat, prin etalonare electrică, pentru fiecare experiment în parte.

Efectul termic de dizolvare a KCl în soluția de $(NH_4)_2SO_4$ s-a calculat cu relația:

$$\Delta H_{diz} = \frac{C \cdot \Delta T_a}{m_{KCl}} \ \mathrm{J/kg\ KCl} \qquad (4)$$

unde:

- C este capacitatea calorică a sistemului calorimetric cu soluție, J K^{-1};
- ΔT_a — variația temperaturii în vasul calorimetric ca urmare a dizolvării KCl, K;
- m_{KCl} — masa de KCl dizolvată, kg.

2. Rezultate şi discuţii

În figura 1, este prezentată dependenţa de temperatură a densităţilor celor patru soluţii studiate. Se constată o scădere liniară a densităţii cu temperatura şi o creştere a acesteia cu creşterea concentraţiei clorurii de potasiu.

Deoarece pentru toate cele patru soluţii raportul masic sulfat de amoniu: apă este constant (1:9), se poate stabili o relaţie unică pentru descrierea variaţiei densităţii cu temperatura şi concentraţia clorurii de potasiu. Prelucrarea datelor experimentale, prin metoda celor mai mici pătrate, a dus la relaţia:

$$d = 1{,}050 + 6{,}3 \cdot 10^{-3}\, c_{KCl} - (3{,}18 + 0{,}374 \cdot c_{KCl})\, 10^{-4} \cdot t \quad (5)$$

unde:

d este densitatea soluţiei, g cm^{-3};
c_{KCl} — concentraţia procentuală a KCl în soluţia KCl—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O în care raportul masic $(NH_4)SO_4 : H_2O = 1:9$;
t — temperatura, °C.

Viscozitatea dinamică a soluţiilor este reprezentată în figura 2, în funcţie de temperatură.

Din figura 2 se relevă o dependenţă însemnată a viscozităţii de temperatură, însă o dependenţă redusă a acesteia de compoziţia soluţiei. Pe baza datelor obţinute, nu s-a putut stabili o ecuaţie de corelaţie a viscozităţii cu temperatura sau concentraţia.

Capacităţile calorice specifice sînt redate în figura 3 în funcţie de temperatură. Din figură se relevă faptul că, în limita erorilor experimentale, capacitatea calorică specifică a celor patru soluţii studiate este practic independentă de temperatură. Aceasta s-ar putea explica printr-o compensare reciprocă a capacităţilor calorice specifice ale componenţilor soluţiei; în intervalul de temperatură 15—40°C capacitatea calorică specifică a apei scade cu temperatura, în timp ce capacităţile calorice specifice ale clorurii de potasiu şi sulfatului de amoniu cresc cu creşterea temperaturii. Valorile medii ale capacităţilor calorice specifice pentru cele patru soluţii sînt înscrise în tabelul 2.

Tabelul 2

CAPACITĂŢILE CALORICE SPECIFICE MEDII PENTRU SOLUŢIILE DIN SISTEMUL KCl—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O

Soluţia	1	2	3	4
c, kJ kg^{-1}K^{-1}	3,835	3,707	3,535	3,315

În figura 3, prin linii întrerupte sînt marcate capacităţile calorice specifice ale soluţiilor, calculate pe baza capacităţilor calorice ale componenţilor puri, presupunînd valabilă regula aditivităţii. Se poate remarca că, în cazul sistemului de faţă, regula aditivităţii nu poate fi aplicată.

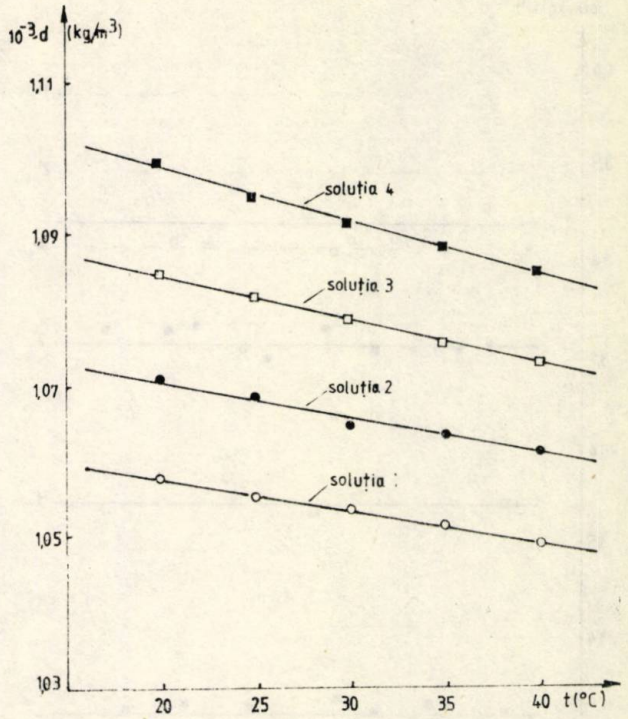


Fig. 1. Variaţia densităţii soluţiilor cu temperatura.

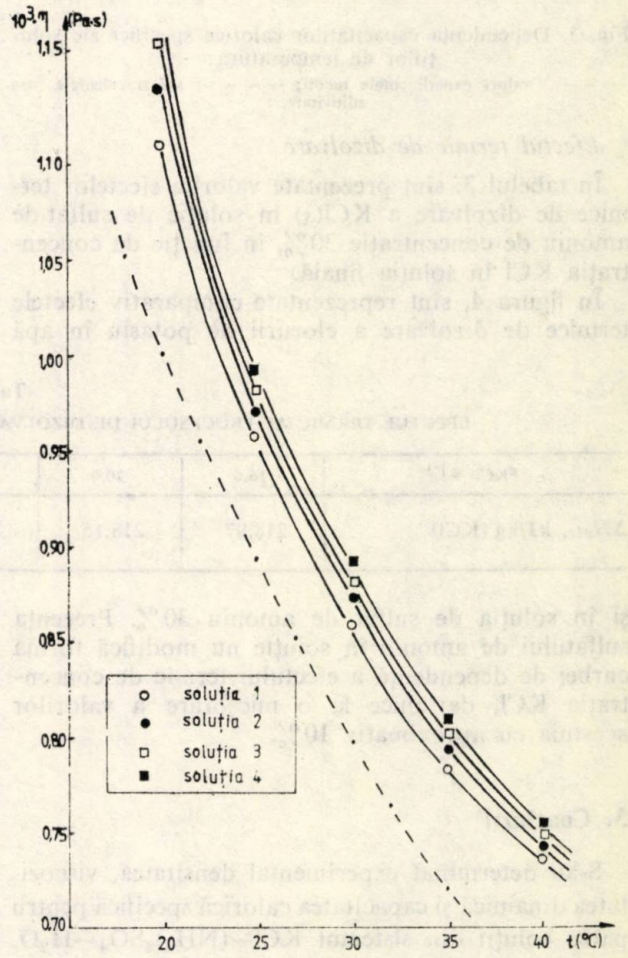


Fig. 2. Variaţia viscozităţii dinamice a soluţiilor cu temperatura.

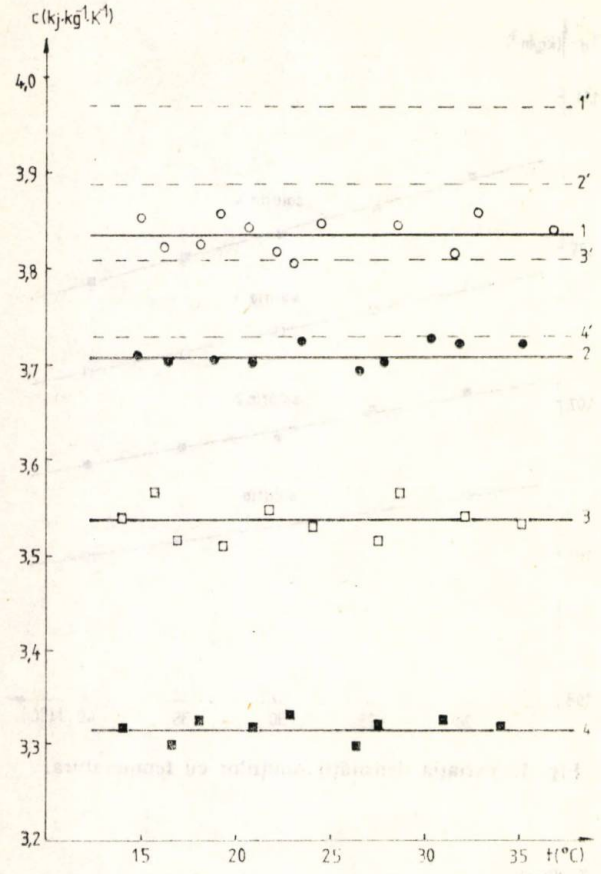


Fig. 3. Dependenţa capacităţilor calorice specifice ale soluţiilor de temperatură:
——— valori experimentale medii; — — — — valori calculate prin aditivitate.

Efectul termic de dizolvare

În tabelul 3, sînt prezentate valorile efectelor termice de dizolvare a KCl(*s*) în soluţie de sulfat de amoniu de concentraţie 30%, în funcţie de concentraţia KCl în soluţia finală.

În figura 4, sînt reprezentate comparativ efectele termice de dizolvare a clorurii de potasiu în apă

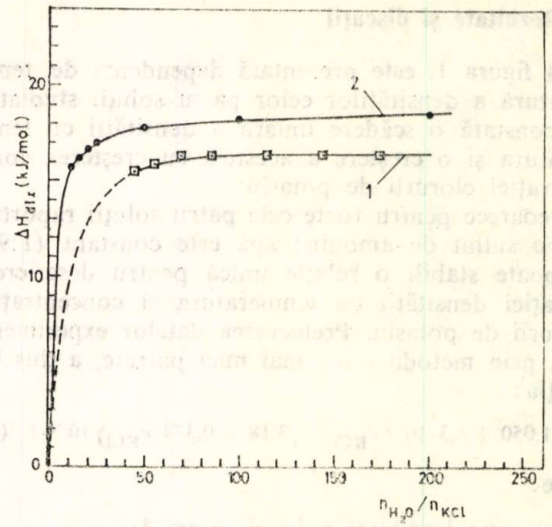


Fig. 4. Efectul termic de dizolvare a KCl în soluţie apoasă de sulfat de amoniu 30% (curba *1*) şi în apă (curba *2*, conform [9]).

de concentraţie 10%. Măsurătorile s-au efectuat în intervalul de temperatură 20—40°C. Rezultatele experimentale permit următoarele observaţii:

— variaţia densităţii soluţiilor cu concentraţia KCl şi temperatură se poate exprima printr-o ecuaţie unică;

— în intervalul de temperatură considerat, capacitatea calorică specifică este practic constantă, dar depinde marcant de compoziţia soluţiei;

— pentru calculul capacităţii calorice specifice a soluţiilor, nu se poate aplica regula aditivităţii.

S-au determinat efectele termice de dizolvare a KCl într-o soluţie apoasă de $(NH_4)_2SO_4$ de concentraţie 30%. Compararea rezultatelor experimentale cu cele citate în literatură pentru dizolvarea KCl în apă reliefează faptul că prezenţa $(NH_4)_2SO_4$ în soluţie duce la o micşorare a efectului termic cu aproximativ 10%, pe întreg domeniul de concentraţie utilizat.

Tabelul 3

EFECTUL TERMIC AL PROCESULUI DE DIZOLVARE A KCl (*s*) ÎN SOLUŢIE APOASĂ DE $(NH_4)_2SO_4$ 30%

c_{KCl}, g l^{-1}	16,6	20,0	25,0	33,33	40,0	50,0	60,0
ΔH_{diz}, kJ/kg (KCl)	218,97	218,15	217,68	217,00	216,36	212,50	206,35

şi în soluţia de sulfat de amoniu 30%. Prezenţa sulfatului de amoniu în soluţie nu modifică forma curbei de dependenţă a efectului termic de concentraţia KCl, dar duce la o micşorare a valorilor acestuia cu aproximativ 10%.

3. Concluzii

S-au determinat experimental densitatea, viscozitatea dinamică şi capacitatea calorică specifică pentru patru soluţii din sistemul KCl—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O, avînd un conţinut procentual de KCl de 2,5, 5, 7,5 şi 10% într-o soluţie apoasă de $(NH_4)_2SO_4$

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R., nr. 88488. 1983.
2. CALISTRU, C. şi PETRESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 8, 1985, p. 735.
3. CALISTRU, C., LEONTE, C. şi PETRESCU, S., „Al III-lea simpozion de ingineria proceselor chimice — Piatra Neamţ", 1983, p. 57.
4. PETRESCU, S. şi CALISTRU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 9, 1988, p. 775.
5. PETRESCU, S. şi CALISTRU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 11, 1988, p. 954
6. * * * „Landolt-Börnstein Zahlenwerte und functionen", teil 4, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heildelberg, 1961.
7. * * * Manualul inginerului chimist, **II**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952.
8. IOVI, A., „Tehnologia îngrăşămintelor minerale", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1952.
9. BRIŢKE, E. V., KAPUSTINSKII, A. F., VESELOVSKII, B. K., SAMOVSKII, L. M., CENTOVA, L. G. şi ANVAER, B. I., „Termiceskie konstanti Neorganiceskih Vescestv", Izd. Acad. Nauk, Moskw 1949, p. 517.
10. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 7, 1981, p. 691.

Intrat în redacţie: 2.II.1988

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Optimizarea filtrării.

VI. Determinarea suprafeței de filtrare și a diferenței de presiune pentru filtre-nuce și cu elemente verticale

C.Z.: 66.067.1:681.5.019.23

Lucrarea prezintă și analizează o metodă pentru dimensionarea filtrelor nuce și a filtrelor cu elemente verticale bazată pe minimizarea costurilor totale ale unui ciclu de separare. Rezultatele simulărilor au evidențiat domeniile de utilizare în condiții economice ale acestor tipuri de utilaje și limitele de variație ale principalilor parametri de operare și a factorilor de echipament. Informațiile obținute sînt utile pentru evidențierea posibilităților de intensificare a filtrării și pentru stabilirea celei mai adecvate tehnologii de separare a unei suspensii lichid—solid.

The paper presents and analyses a method for the dimensioning of nutsch filters and of vertical filters, based on the minimizing of the total costs of a separation cycle. The results of the simulations rendered evident the application domains of this type of equipment under economical conditions and the variation limits of the main operating parameters and of the equipment factors. The obtained data show the possibilities of enhancing the filtration and of establishing the most adequate separation method for a liquid-solid slurry.

В работе представлен и рассмотрен метод расчёта нутч-фильтров и фильтров с вертикальными элементами, основанный на сведению к минимуму общей стоимости одного цикла разделения. Результаты симулирования выявили области применимости этих типов оборудования в экономических условиях и пределы изменения основных параметров оперирования и факторов аппаратов. Полученные информации полезны и для выявления возможностей интенсификации фильтрования и для установления наиболее пригодной технологии разделения суспензии жидкость-твёрдое тело.

În lucrarea [1] s-a dezvoltat și s-a analizat o metodă pentru dimensionarea filtrelor, adică pentru calculul suprafeței de separare și al diferenței de presiune la care se operează, bazată pe criteriul de optimizare a costurilor totale ale unui ciclu de filtrare. Dimensionarea filtrelor-presă [1], prin metoda propusă, a condus la concluzii importante pentru activitatea de proiectare și exploatare a acestui tip de utilaj și din acest motiv în această lucrare se extinde studiul și asupra filtrelor-nuce și a filtrelor cu elemente verticale. Așa cum s-a demonstrat la lucrarea [2], aceste filtre au prețuri de achiziție raportate la metrul pătrat de suprafață comparabile și consumuri energetice asemănătoare și din aceste motive concluziile rezultate în urma analizei funcționării acestor utilaje sînt aceleași și, deci, vor fi tratate global; informațiile obținute pentru utilaje cu arii mai mici de filtrare ($A < 6$ m^2) se vor aplica cu precădere filtrelor-nuce, iar pentru arii mai mari, filtrelor cu elemente verticale.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Dimensionarea filtrelor-nuce și a filtrelor cu elemente verticale

După înlocuirea în funcția obiectiv prezentată în lucrarea [1] a datelor specifice filtrelor-nuce și a celor cu elemente verticale și analiza influenței parametrilor importanți ai operării și a proprietăților suspensiei și precipitatului rezultă următoarele informații asupra domeniilor de utilizare în condiții economice a acestor utilaje. Cantitatea de suspensie prelucrată pe un ciclu de filtrare și, implicit, volumul de filtrat care se obține, situație analizată în figurile 1 și 2, sînt importante în determinarea suprafeței de separare și a diferenței de presiune la care se operează. Cu cît se prelucrează cantități mai mari pe un ciclu, suprafețele de filtrare cresc substanțial, în timp ce costul separării și diferența de presiune la care se operează se reduc. Prelucrarea cantităților mici pe un ciclu de filtrare este dezavantajoasă deoarece se efectuează la costuri ridicate. Materialul de confecție a utilajului nu influențează major dimensiunile echipamentului și factorii de operare, dacă se prelucrează cantități mari de suspensie, în schimb la cantități mici de suspensie influența materialului de confecție a utilajului este importantă. Costul separării pe filtrele executate din oțel inoxi-

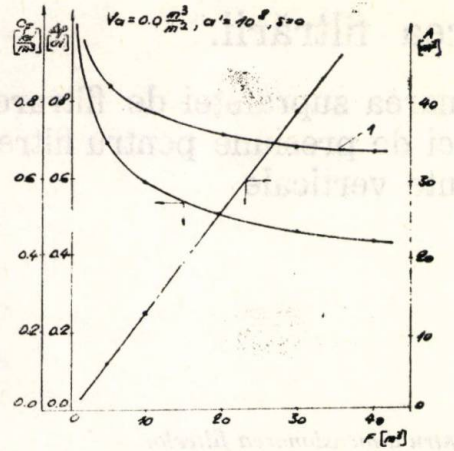


Fig. 1. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de volumul de filtrat obținut pe un ciclu de filtrare, pentru filtre confecționate din oțel carbon: *1* — curba c_F.

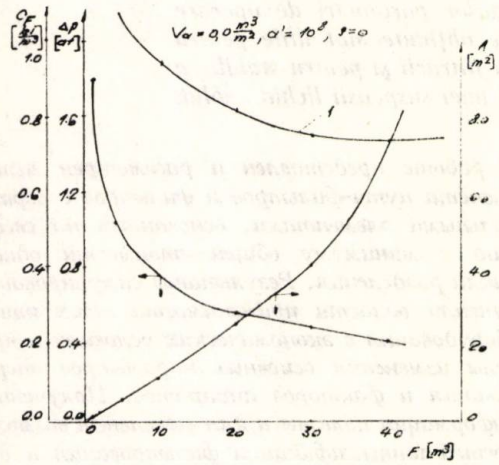


Fig. 2. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de volumul de filtrat obținut pe un ciclu de filtrare, pentru filtre confecționate din oțel carbon: *1* — curba c_F.

dabil este în medie cu 15% mai mare decît pe filtrele executate din oțel carbon.

Concentrația în fază solidă a suspensiei este, de asemenea, importantă pentru dimensionarea acestui tip de utilaj. Cu cît se alimentează filtrul cu o suspensie mai concentrată în fază solidă (fig. 3 și 4) cu atît suprafața de separare crește, iar diferența

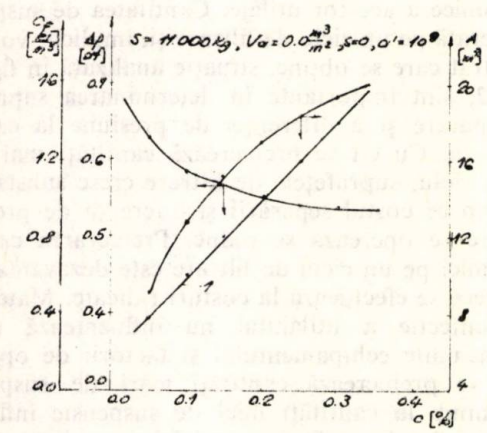


Fig. 3. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de concentrația inițială a suspensiei: *1* — curba c_F.

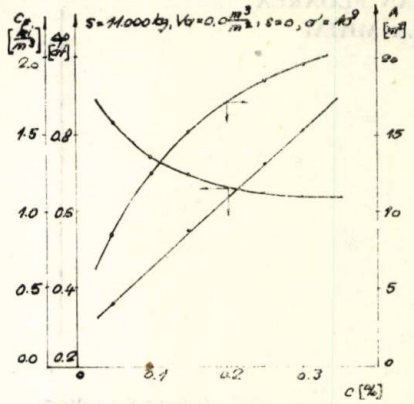


Fig. 4. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de concentrația suspensiei, pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil: *1* — curba c_F.

de presiune la care se operează este mai mică. Costul operației crește liniar cu concentrația suspensiei în fază solidă; prin acest rezultat se confirmă tehnicile de intensificare a filtrării care recomandă, în prealabil, decantarea suspensiei prin evacuarea din sistem a fazei solide, tehnică care conduce la producții mai mari la aceeași arie a filtrului sau la dimensiuni reduse ale utilajului la aceeași producție. Concentrarea în fază solidă

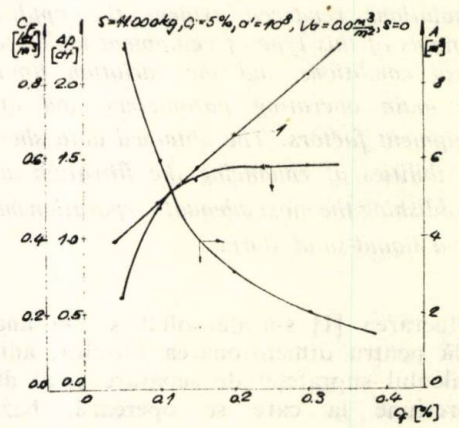


Fig. 5. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de concentrația finală a suspensiei, pentru filtre confecționate din oțel carbon: *1* — curba c_F.

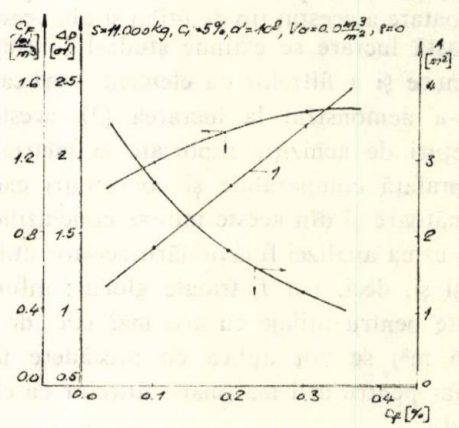


Fig. 6. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de concentrația finală a suspensiei, pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil: *1* — curba c_F.

a suspensiei, prin eliminarea lichidului din sistem, analizată în figurile 5 şi 6, duce la îmbunătăţirea performanţelor filtrării, dar numai în cazul în care rezultă precipitate uşor filtrabile. Pentru precipitate compresibile sau greu filtrabile, mult mai indicată este eliminarea parţială a fazei solide din sistem prin decantare. Combinarea decantării cu filtrarea în separarea unei suspensii este o tehnică care conduce la reducerea semnificativă a costului operaţiei; limitele lor de aplicabilitate se determină din considerente economice.

O fază importantă a ciclului de separare este spălarea precipitatului. Analiza figurilor 7 şi 8 relevă că filtrele-nuce şi acelea cu elemente verticale funcţionează în condiţii economice chiar la utilizarea volumelor mari de lichid de spălare. Spălarea precipitatului pe filtru scumpeşte mult operaţia de separare şi pentru menţinerea aceleiaşi producţii creşterea volumului specific de lichid de spălare impune creşterea diferenţei de presiune la care se operează. Consideraţiile făcute se aplică preponderent pentru precipitate incompresibile şi uşor filtrabile. În caz contrar, mult mai economic este să se facă filtrarea şi apoi delaierea precipitatului, urmată de refiltrare. În acest caz se consumă volume mai mari de lichid de spălare şi tehnica poate fi aplicată numai precipitatelor care utilizează lichide ieftine de spălare.

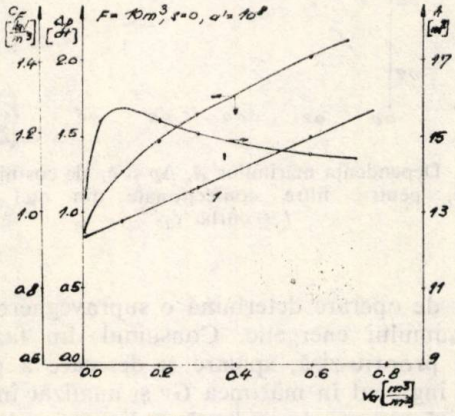


Fig. 7. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de volumul specific de lichid de spălare, pentru filtre confecţionate din oţel carbon: *1* — curba c_F.

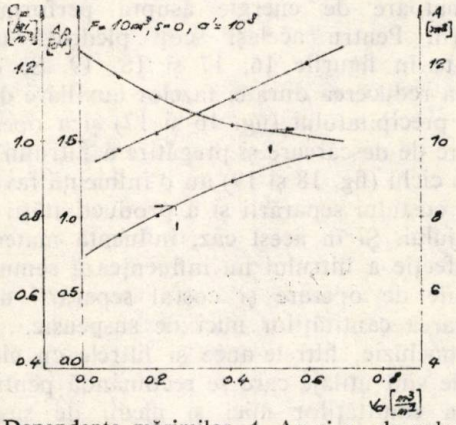


Fig. 8. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de volumul specific de lichid de spălare, pentru filtre confecţionate din oţel inoxidabil: *1* — curba c_F.

Natura precipitatului rezultat în urma separării este decisivă în dimensionarea utilajului. Cu cît precipitatul este mai greu filtrabil, cu atît suprafeţele de separare, la aceeaşi producţie a ciclului de filtrare, sînt mai mari; practic, o dublare a rezistenţei precipitatului cauzată de modificarea parametrilor tehnologici ai fazelor anterioare (exemplu, regimul termic într-un proces de cristalizare) dublează şi suprafaţa necesară separării, la aceeaşi producţie, sau, la aceeaşi arie, micşorează substanţial producţia. Costul operaţiei creşte semnificativ cu rezistenţa specifică a precipitatului, în schimb diferenţa de presiune la care se operează variază nesemnificativ. Materialul din care se confecţionează utilajul nu influenţează major dimensiunile filtrului şi condiţiile de operare.

Un alt parametru important al filtrării este compresibilitatea precipitatului, a cărei influenţă asupra dimensiunilor echipamentului şi a condiţiilor de operare este analizată în figurile 11 şi 12. Se constată că suprafaţa de filtrare şi costul separării cresc practic exponenţial cu factorul s, în timp ce diferenţa de presiune la care se operează scade în acelaşi mod. La valori mai mari de 0,2 ale factorului s suprafeţele de filtrare cresc foarte mult şi separarea nu mai poate fi realizată pe aceste tipuri de utilaje. Rezultatele prezentate evidenţiază importanţa pre-

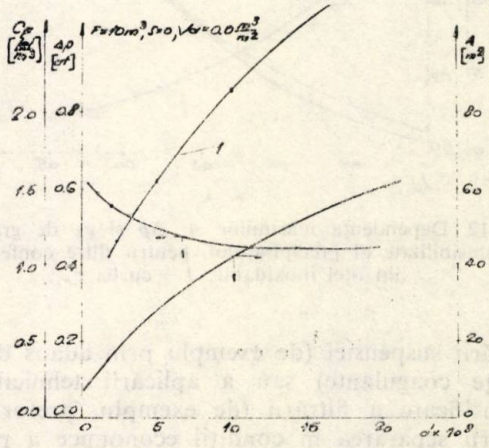


Fig. 9. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de rezistenţa specifică a precipitatului, pentru filtre confecţionate din oţel carbon: *1* — curba c_F.

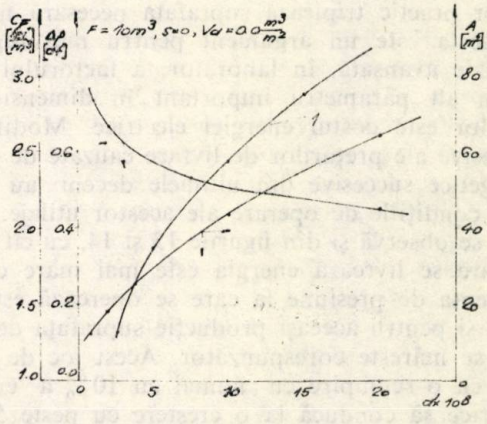


Fig. 10. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de rezistenţa specifică a precipitatului, pentru filtre confecţionate din oţel inoxidabil: *1* — curba c_F.

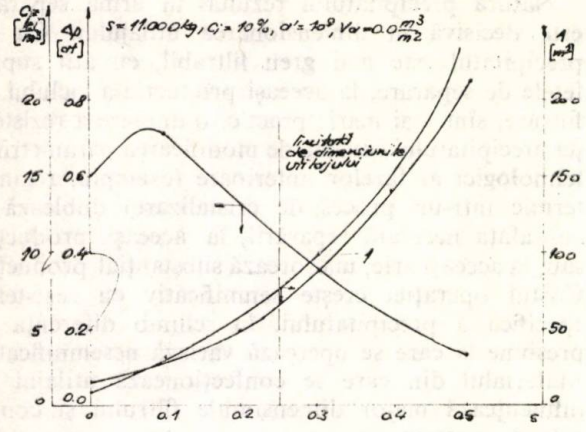


Fig. 11. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de gradul de compresibilitate al precipitatului, pentru filtre confecţionate din oţel carbon: *1* — curba c_F.

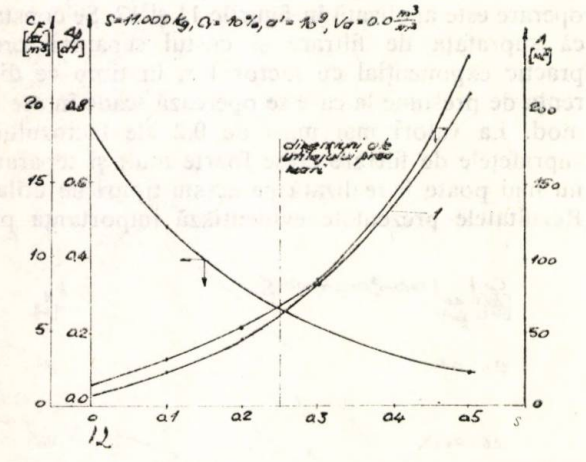


Fig. 12. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de gradul de compresibilitate al precipitatului, pentru filtre confecţionate din oţel inoxidabil: *1* — curba c_F.

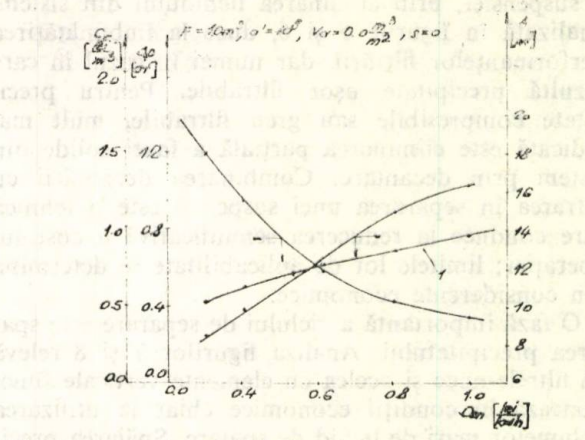


Fig. 13. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de costul energiei electrice, pentru filtre confecţionate din oţel carbon: *1* — curba c_F.

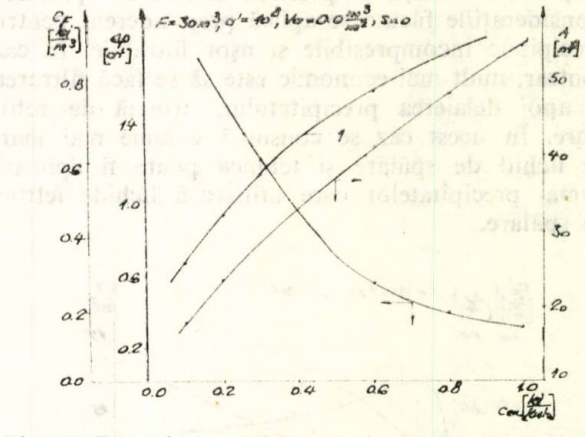


Fig. 14. Dependenţa mărimilor A, Δp şi c_F de costul energiei electrice, pentru filtre confecţionate din oţel carbon: *1* — curba c_F.

lucrării suspensiei (de exemplu prin adaos de substanţe coagulante) sau a aplicării tehnicilor de intensificare a filtrării (de exemplu, preformarea) pentru separarea în condiţii economice a precipitatelor compresibile [3—5]. De asemenea, se impune determinarea cu precizie avansată a acestui parametru, pentru a se evita sub- sau supradimensionări ale utilajelor. O creştere cu o zecime a acestui factor practic triplează suprafaţa necesară filtrării, şi acesta este un argument pentru măsurarea cu precizie avansată, în laborator, a factorului s [6].

Un alt parametru important în dimensionarea filtrelor este costul energiei electrice. Modificările succesive ale preţurilor de livrare cauzate de crizele energetice succesive din ultimele decenii au modificat condiţiile de operare ale acestor utilaje. După cum se observă şi din figurile 13 şi 14, cu cît costul la care se livrează energia este mai mare cu atît diferenţa de presiune la care se operează este mai mică şi pentru aceeaşi producţie suprafaţa de separare se măreşte corespunzător. Acest joc de valori face ca o scumpire cu numai cu 10% a energiei electrice să conducă la o creştere cu peste 50% a suprafeţei de separare şi cu maximum 4% a costului operării. Importanţa costului energiei asupra condiţiilor de operare determină o supraveghere atentă a consumului energetic. Consumul din fazele de filtrare propriu-zisă, spălare şi desecare a precipitatului înglobat în mărimea Gv şi analizat în figura 15 indică aceeaşi dependenţă a dimensiunilor echipamentului şi a factorilor de operare ca în cazurile analizate în figurile 13 şi 14 şi evidenţiază importanţa reducerii consumului energetic şi a duratei fazelor consumatoare de energie asupra performanţelor separării. Pentru acelaşi scop pledează cazurile analizate în figurile 16, 17 şi 18, 19. Se evidenţiază că reducerea duratei fazelor auxiliare de desecare a precipitatului (fig. 16 şi 17) şi a operaţiilor auxiliare de descărcare şi pregătire a filtrului pentru un nou ciclu (fig. 18 şi 19) au o influenţă favorabilă asupra costului separării şi a productivităţii anuale a utilajului. Şi în acest caz, influenţa materialului de confecţie a filtrului nu influenţează semnificativ condiţiile de operare şi costul separării decît la prelucrarea cantităţilor mici de suspensie.

În concluzie, filtrele-nuce şi filtrele cu elemente verticale sînt utilaje care se recomandă pentru prelucrarea cantităţilor mici şi medii de suspensie, din care rezultă precipitate compresibile ($s < 0{,}25$), uşor filtrabile, care necesită volume mari de lichide

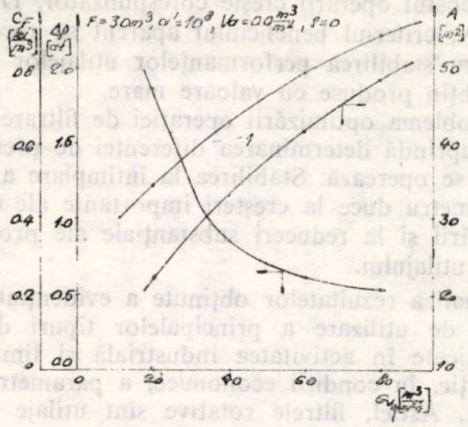


Fig. 15. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de debitul specific Gv_p, pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil: *1* — curba c_F.

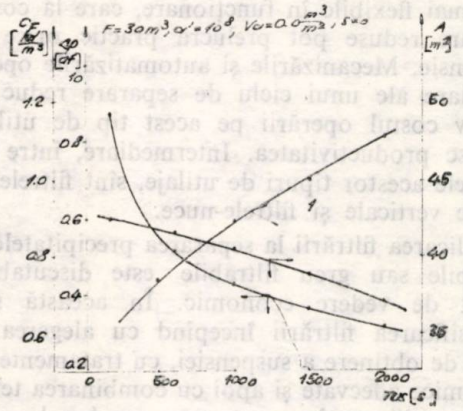


Fig. 16. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de timpul de desecare a precipitatului, pentru filtre confecționate din oțel carbon: *1* — curba c_F.

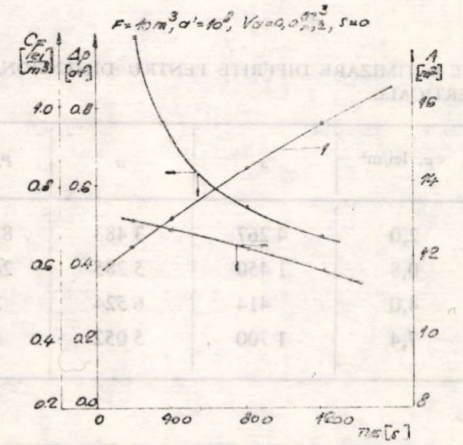


Fig. 17. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de timpul de desecare a precipitatului, pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil: *1* — curba c_F.

de spălare. Extinderea utilizării lor pentru separarea precipitatelor greu filtrabile sau compresibile impune tehnici suplimentare de intensificare a operației de filtrare.

★

Într-un ciclu de șase lucrări s-a propus și analizat o metodă pentru optimizarea filtrării. S-a demonstrat

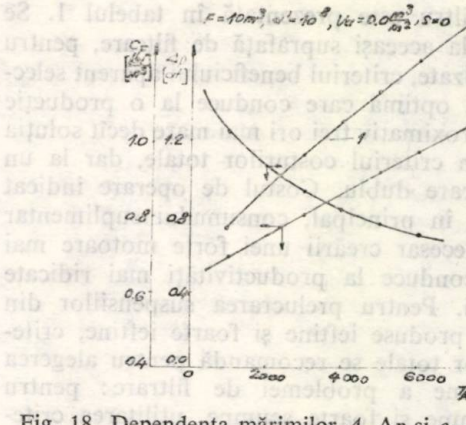


Fig. 18. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata operațiilor auxiliare ale ciclului de filtrare, pentru filtre confecționate din oțel carbon: *1* — curba c_F.

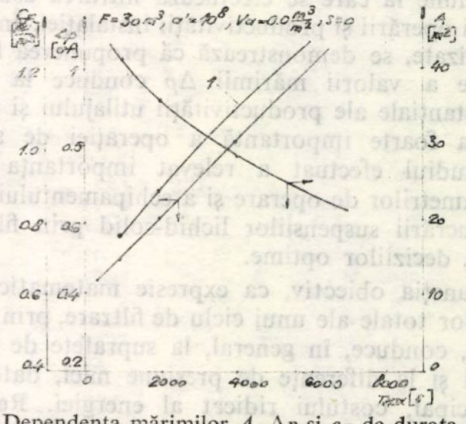


Fig. 19. Dependența mărimilor A, Δp și c_F de durata operațiilor auxiliare ale ciclului de filtrare, pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil: *1* — curba c_F.

că modelul matematic care descrie această operație este nedeterminat și s-au propus două criterii de natură economică pentru selectarea celei mai convenabile soluții.

Deciziile empirice, ca rezultat al unei activități experimentale, sînt utile la dimensionarea utilajelor și a aparatelor-anexe filtrării, dar orientează numai întîmplător rezolvarea problemei la costuri minime de operare.

Alegerea condițiilor optime de operare și a echipamentului adecvat pe baza minimizării costurilor totale ale unui ciclu de filtrare conduce, în general, la suprafețe mari de filtrare, la diferențe de presiune, în general, mai mici ca un bar și, din acest motiv, limitează aplicabilitatea utilajelor care se confecționează cu suprafețe mici de separare la filtrarea cantităților mici și medii de suspensie, din care rezultă precipitate incompresibile și ușor filtrabile.

Condițiile optime selectate pe baza maximizării beneficiului aparent al operației de filtrare depind de valoarea produsului util al filtrării. Pe același filtru se separă, în condiții economice, la diferențe de presiune mici și, deci, productivități mici, suspensii din care rezultă produse utile ieftine în timp ce forța motoare a procesului crește substanțial cu prețul produsului util.

O comparație interesantă între cele două criterii de optimizare utilizate pentru stabilirea performan-

ţelor unui filtru este prezentată în tabelul 1. Se observă că, la aceeaşi suprafaţă de filtrare, pentru cazurile analizate, criteriul beneficiului aparent selectează soluţia optimă care conduce la o producţie anuală de aproximativ trei ori mai mare decît soluţia obţinută prin criteriul costurilor totale, dar la un cost de operare dublu. Costul de operare indicat se datoreşte, în principal, consumului suplimentar de energie necesar creării unei forţe motoare mai mari, care conduce la productivităţi mai ridicate ale utilajului. Pentru prelucrarea suspensiilor din care rezultă produse ieftine şi foarte ieftine, criteriul costurilor totale se recomandă pentru alegerea soluţiei optime a problemei de filtrare: pentru produse scumpe şi foarte scumpe, utilitarea criteriului beneficiului aparent este mult mai raţională.

În tabelul 2 se analizează influenţa diferenţei de presiune la care se efectuează filtrarea asupra costului operării şi productivităţii instalaţiei. În cazurile analizate, se demonstrează că propunerea la întîmplare a valorii mărimii Δp conduce la reduceri substanţiale ale productivităţii utilajului şi la scumpirea foarte importantă a operaţiei de separare.

Studiul efectuat a relevat importanţa alegerii parametrilor de operare şi a echipamentului adecvat prelucrării suspensiilor lichid-solid prin filtrare pe baza deciziilor optime.

Funcţia obiectiv, ca expresie matematică a costurilor totale ale unui ciclu de filtrare, prin minimizare, conduce, în general, la suprafeţe de separare mari şi la diferenţe de presiune mici, datorită, în principal, costului ridicat al energiei. Rezultatele maximizării beneficiului aparent depind de valoarea produsului util al operaţiei de filtrare. Performanţele filtrelor stabilite pe baza acestui criteriu sînt mai mari decît cele calculate pe baza costurilor totale, dar costul operării creşte corespunzător. Din acest motiv, criteriul beneficiului aparent se recomandă pentru stabilirea performanţelor utilajelor pe care se obţin produse cu valoare mare.

Problema optimizării operaţiei de filtrare trebuie să cuprindă determinarea diferenţei de presiune la care se operează. Stabilirea la întîmplare a acestui parametru duce la creşteri importante ale costului operării şi la reduceri substanţiale ale productivităţii utilajului.

Analiza rezultatelor obţinute a evidenţiat domeniile de utilizare a principalelor tipuri de filtre practicate în activitatea industrială şi limitele de variaţie, în condiţii economice, a parametrilor filtrării. Astfel, filtrele rotative sînt utilaje care se recomandă pentru prelucrarea debitelor medii şi mari de suspensie, din care rezultă precipitate uşor filtrabile şi incompresibile, care necesită volume mici de lichid de spălare. Filtrele-presă sînt utilajele cele mai flexibile în funcţionare, care la costuri de operare reduse pot prelucra practic orice tip de suspensie. Mecanizările şi automatizările operaţiilor auxiliare ale unui ciclu de separare reduc semnificativ costul operării pe acest tip de utilaj şi îi măresc productivitatea. Intermediare, între performanţele acestor tipuri de utilaje, sînt filtrele cu elemente verticale şi filtrele-nuce.

Aplicarea filtrării la separarea precipitatelor compresibile sau greu filtrabile este discutabilă din punct de vedere economic. În această situaţie, intensificarea filtrării începînd cu alegerea condiţiilor de obţinere a suspensiei, cu tratamentele fizice şi chimice adecvate şi apoi cu combinarea tehnicilor clasice utilizate în acest scop conduc la rezultate favorabile separării [7, 8]. Numărul mare de posibilităţi existente pentru prelucrarea unei suspensii

Tabelul 1

COMPARAŢIE ÎNTRE REZULTATELE OBŢINUTE UTILIZÎND CRITERII DE OPTIMIZARE DIFERITE PENTRU DIMENSIONAREA FILTRELOR CU ELEMENTE VERTICALE

Nr.	Criteriu	F, m³	A, m²	Δp, at	c_F, lei/m³	s	a	P, m³/an
1	$Ba\,(F,\ \Delta p)$	24,0	5,0	5,4	2,0	4 267	3 483	83 592
2	$C_T\,(A,\ \Delta p)$	5,0	5,0	0,7	0,8	1 450	5 285	26 426
3	$Ba\,(F)$	0,3	5,0	4,0	4,0	414	6 524	2 153
4	$C_T\,(A)$	0,6	5,0	1,0	7,4	1 700	5 052	3 284

Tabelul 2

INFLUENŢA DIFERENŢEI DE PRESIUNE LA CARE SE EFECTUEAZĂ FILTRAREA ASUPRA COSTULUI OPERĂRII, PENTRU DIFERITE CRITERII DE OPTIMIZARE
FILTRE CU ELEMENTE VERTICALE CONFECŢIONATE DIN OŢEL CARBON, $Va = 0$, $s = 0$, $a = 10^8$.

Nr.	Criteriu	F, m³	A, m²	Δp, at	c lei/m³	s	n	P, m³/an
1	Ba	24,0	5,0	5,4	2,0	4 267	3 483	83 592
2	C_T	5,0	5,0	0,7	0,8	1 450	5 285	26 426
3	Ba	4,5	1,0	9,4	2,0	2 155	4 679	21 057
4	C_T	1,0	1,0	1,0	1,0	1 000	7 200	7 200

lichid—solid începînd cu fazele de pretratament şi tratament al suspensiei şi terminînd cu tipurile de utilaje utilizate, mediile de filtrare şi tehnicile de intensificare practicate, fac imposibilă recomandarea soluţiei celei mai bune pentru filtrarea unei suspensii „dificile" [7]. Aceasta rezultă din compararea variantelor posibile şi alegerea celei mai convenabile din punct de vedere economic. Mai mult, parametrii filtrării variază, în timp, în multe situaţii, şi din acest motiv se impune determinarea lor periodică şi modificarea corespunzătoare a condiţiilor de operare [9].

Tehnica de dimensionare şi de stabilire a performanţelor utilajelor de filtrare propusă nu suplineşte activitatea experimentală. Într-o primă fază poate furniza informaţii asupra domeniului de variaţie a parametrilor filtrării, care trebuie determinaţi şi testaţi experimental, iar după confirmarea practică pot fi adoptaţi în activitatea de proiectare. Extinderea utilizării materialelor plastice la confecţionarea filtrelor reduce costul utilajului şi, în consecinţă, pe cel al separării [10].

Lista de simboluri

A — suprafaţa de filtrare, m².
a' — constantă care caracterizează comportarea la filtrare a precipitatului.
Ba — beneficiul aparent al unui ciclu de filtrare, lei/an.
c_F — costul operaţiei de filtrare, lei/m³ filtrat.
c — concentraţia suspensiei în fază solidă, % masice.
c_i — concentraţia iniţială a suspensiei în fază solidă, % masice.
c_f — concentraţia finală a suspensiei în fază solidă, % masice.
cen — costul energiei electrice, lei/kWh.
C_T — costul total al unui ciclu de filtrare, lei/ciclu.
F — volumul de filtrat, m³.
$Gvsp$ — debitul specific de aer al pompei de vid, Nm³/m²h.
n — numărul anual de cicluri de filtrare.
Δp — diferenţa de presiune, N/m².
P — productivitatea anuală a filtrului, m³/filtrat/an.
s — gradul de compresibilitate al precipitatului.
S — cantitatea de suspensie prelucrată pe un ciclu de filtrare, kg/ciclu.
TUS — durata desecării precipitatului, s.
$TAUX$ — durata operaţiilor auxiliare ale unui ciclu de filtrare, s.
Va — volumul specific de lichid de spălare, m³/m² ciclu.
τ_f — timpul de filtrare, s.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi MIHAI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 12, 1988, p. 1113.
2. FLOAREA, O. şi MIHAI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 1, 1989, p. 41.
3. PORTER, H. F., FLOOD, J. E. şi RENNIE, F. W., Chem. Eng., 20 iun. 1966, p. 141.
4. PORTER, H. F., FLOOD, J. E. şi RENNIE, F. W., Chem. Eng., 20 iun. 1966, p. 163.
5. TILLER, F. M., Chem. Eng., 20 iun. 1966, p. 151.
6. WILLIS, M. S., SHEN, M. şi GRAY, K. J., Can. J. Chem. Eng., **52**, 1974, p. 331.
7. TILLER, F. M., Chem. Eng., 29 apr. 1974, p. 116.
8. TILLER, F. M., WILENSKY, J. şi FARRELL, P. J., Chem. Eng., 29 apr. 1974, p. 123.
9. SILVERBLATT, C. E, RISBUD, H. şi TILLER, F. M., Chem. Eng., 29 apr. 1974, p. 127.
10. DAHLTROM, D. A. şi DAVIS, S. S., Chem. Eng. Progress, **65**, 1969, p. 81.

Intrat în redacţie: 26.X.1987

recenzii

L. ATANASIU şi L. TIPA: **Valorificarea produşilor fotosintezei.** Colecţia „Ştiinţa şi tehnica pentru toţi", Ed. Ceres, Bucureşti, 1988, 126 pag.

Autorii aduc în discuţie o problemă de mare importanţă pentru rezolvarea, ca alternativă, a crizei de energie cu care se confruntă în prezent omenirea, şi anume, a utilizării energiei sub forma ei reînnoibilă, biomasa. Biomasa vegetală, fitomasa sau „energia verde" sînt termenii utilizaţi pentru desemnarea masei plantelor formată prin conversia fotocinetică a energiei solare.

În lucrare se tratează numai cîteva din direcţiile de valorificare a fotosintezei ca sursă naturală de bioconversie a energiei solare. În partea introductivă, se arată că aplicaţia cea mai importantă a fotosintezei a fost şi este, în continuare, agricultura ca sursă de hrană, adăpost, încălzire şi bunuri de larg consum. În ultimul deceniu, a apărut interesul exploatării biomasei vegetale ca biocombustibili sub formă de etanol, metan, hidrocarburi şi hidrogen, aspect care este detaliat în cuprinsul lucrării.

Sînt prezentate date în legătură cu corelaţia dintre biomasă şi energie, reprezentată sub formă de fotosinteză, ca sursă, alternativă de energie. Un loc aparte îl ocupă sursele de biomasă, ca plantele lemnoase, erbacee, alcooligene şi acvatice. Din biomasă se pot obţine direct combustibili ca: de exmplu, hidrogenul, format în timpul fotosintezei, sau hidrocarburi, mai ales, din unele specii de *Euphorbiaceae* bogate în latex. În prezent, atenţia specialiştilor se îndreaptă spre obţinerea uleiurilor vegetale din seminţele unor plante, în care cantitatea de ulei poate ajunge la 50%. O parte a lucrării se ocupă de obţinerea energiei din biomasă şi de căile de ameliorare a randamentului de fotosinteză, care, la scară planetară, este de numai 0,1%. Legată de creşterea randamentului fotosintezei, se fac cercetări pentru cultivarea controlată a plantelor „C_4", care fixează cel mai bine dioxidul de carbon. Avantajele şi limitele biomasei, subiect, foarte discutat în ultimii ani, ştiut fiind faptul că utilizarea neraţională a biomasei poate duce la rezultate cu repercusiuni nefavorabile asupra mediului ambiant sau a consumului de energie, ocupă un loc aparte în cuprinsul lucrării. Atenţie deosebită se acordă obţinerii etanolului din biomasă cu ajutorul microorganismelor care biosintetizează etanolul. În continuare, se descriu tehnicile de obţinere a biogazului din materii prime organice, microflora fermentaţiei metanice şi se fac unele consideraţii referitoare la procesul de formare a metanului. Se prezintă unele tipuri de instalaţii utilizate pentru producerea biogazului, dintre care şi din ţara noastră. Atenţia specialiştilor a fost atrasă, în ultimii ani, de aşanumitele „plante petrolifere" ca, de exemplu, euforbiaceele.

O aplicaţie a fotosintezei este obţinerea de enzime şi proteine prin bioconversia produselor biosintezei. Sînt prezentate unele aspecte legate de bioconversia amidonului şi rezultatele obţinute de cercetătorii de la ICECHIM — Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Tot legată de bioconversie, se enumeră obţinerea preparatelor complexe enzimoproteice, bioconversia materialelor lignocelulozice, fracţionarea masei verzi a plantelor în vederea bioconversiei componentelor, microflora masei verzi a plantelor, fermentaţia spontană a seminţelor vegetale, evaluarea produselor bioconversiei masei verzi a plantelor din punct de vedere biologic şi zootehnic. În prezent, se fac cercetări pentru valorificarea biomasei la materiale plastice, altele decît cele tradiţionale care pleacă de la petrol şi gaze naturale.

Lucrarea se încheie cu unele consideraţii asupra alternativelor promiţătoare oferite de folosirea biomasei şi de perspectivele acesteia, inclusiv în ţara noastră. Scrisă într-un stil accesibil, lucrarea, prin conţinutul său, este utilă tuturor categoriilor de cititori care vor să-şi însuşească unele noţiuni legate de valorificarea produselor biosintezei.

C. A. COCIAŞU

ALBERT JAKAB

Optimizarea unor procese tehnologice folosind metoda Monte Carlo

C.Z.: 66.02:681.5.019.23

Se prezintă un procedeu experimental de tip gradient pentru stabilirea regimului optim de desfăşurare a unui proces tehnologic, caracterizat printr-un număr de factori care-l influenţează şi printr-o variabilă de ieşire, a cărei valoare optimă se caută. Pentru explorarea suprafeţei de răspuns se utilizează metoda Monte Carlo. Comparativ cu procedeul amintit, se prezintă metoda clasică Brandon, de determinare a suprafeţei de răspuns. În partea finală, se prezintă un exemplu de calcul cuprinzînd cîteva rezultate sub formă de grafice şi un tabel comparativ al modului în care diverse repartiţii statistice se pot utiliza la rezolvarea acestei probleme.

A gradient type experimental method for the determination of the optimal performance of an operating process characterized by certain factors and by an output variable is presented. For the investigation of the response surface the Monte Carlo method is used. The classical Brendon method for the determination of the response surface is comparatively presented. In the end, a calculation example consisting of several diagrams and a comparative table of the application of various statistical distributions to the solving of this problem are presented.

Представлен экспериментальный способ типа градиента для установления оптимального режима проведения технологического процесса, который характеризуется рядом влияющих на него факторов и выходной переменной чьё оптимальное значение является искомым. Для обследования поверхности ответа используют метод Монте Карло. Сравнительно с упомянутым способом представлен и классический способ Брандона для определения поверхности ответа. В последней части работы представлен пример расчёта, включающий ряд результатов в графической форме и таблицу в которой сравнивают способы использования различных статистических распределений для решения этой задачи.

Procesele moderne din industria chimică se caracterizează printr-o mare complexitate, evoluînd la viteze şi temperaturi ridicate, la mari presiuni în sisteme de diferite faze.

De aici, rezultă diversitatea şi numărul mare al parametrilor care determină desfăşurarea proceselor.

La prima vedere, cantitatea de informaţie legată de procesele din industria chimică, este relativ mare. În vederea analizei, apare constrîngerea de a se limita numărul de variabile asupra cărora se încearcă luarea unor decizii. Se ajunge, astfel, la studiul procesului pe bază de model.

În prima etapă, se compară modelul cu fenomenul real şi, dacă diferenţele nu sînt prea mari, se consideră că modelul este satisfăcător. În a doua etapă, se confruntă rezultatele procesului real cu cele pe care le produce modelul, ceea ce se realizează prin simulare.

În această lucrare, se studiază unele probleme de optimizare, constînd în găsirea acelor valori ale unei funcţii numite suprafaţă de răspuns care corespund celor mai avantajoase condiţii de desfăşurare a procesului.

Se prezintă metodele de determinare efectivă a suprafeţei de răspuns împreună cu schema logică detaliată, care permite elaborarea programelor pe calculator.

Algoritmul de calcul al polinoamelor ortogonale şi cele de regresie liniară multiplă prezintă interes, în sine, putînd fi utile şi în alte aplicaţii de prelucrare a datelor statistice.

Explorarea suprafeţei de răspuns, adică găsirea nivelelor optime pentru factori, se realizează cu metoda Monte Carlo, bazată pe un procedeu experimental de tip gradient, propus de V ă d u v a [3]. Procedeul rezolvă problema în mai multe etape; apare, astfel, posibilitatea programării pe un calculator în regim conversaţional.

1. Formularea problemei

Se consideră variabilele independente:

$$x_1, x_2, \ldots x_k \ (k \in N)$$

care influenţează în mod semnificativ un proces şi o variabilă dependentă Y reprezentînd obiectivul urmărit. Variabilele x_j, $1 \leqslant j \leqslant k$ se mai numesc şi factori ai procesului.

Pe lîngă factori, variabila dependentă Y mai este influenţată de un număr oarecare de factori întîmplători, cumulaţi în variabila θ, astfel că relaţia funcţională care leagă factorii x_j de variabila dependentă Y este de forma [4]:

$$Y(\theta) = f(x_1, x_2, \ldots, x_k, \theta) \qquad (1)$$

Analist ALBERT JAKAB, Combinatul Chimic — Făgăraş.

Problema constă în determinarea efectivă a funcţiei f. Practic, se caută media în raport cu θ a variabilei aleatoare (1):

$$y = E(Y) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} f(x_1, x_2, \ldots, x_k, \theta)\, d\theta \qquad (2)$$

integrala considerîndu-se în raport cu măsura Lebesque, pe intervalul $[\theta_1, \theta_2]$. De aceea, în continuare, se va discuta despre o suprafaţă din spaţiul euclidian cu k dimensiuni dată de relaţia:

$$y = f(x_1, x_2, \ldots, x_k) \qquad (3)$$

şi numită, de obicei, suprafaţă de răspuns.

Expresia (3) a acestei suprafeţe este valabilă pentru un interval de variaţie a fiecărui factor:

$$x_j \in [a_j, b_j] \leqslant R, \qquad 1 \leqslant j \leqslant k \qquad (4)$$

În §7 al acestei lucrări se consideră o coloană de absorbţie adiabatică, avînd ca umplutură şei de 2.5 cm. Procesul de obţinere a unei soluţii de amoniac de 99% concentraţie constă în introducerea unui amestec de aer uscat şi amoniac la temperatura de 250°C şi presiunea de 0,2 Mpa. Amestecul este răcit în contact cu apă uşor acidă, obţinîndu-se amoniac-soluţie, conform ecuaţiei:

$$NH_3\,(gaz) + n \cdot H_2O\,(lichid) \rightarrow (NH_3 + n \cdot H_2O)\,(lichid)$$

Referitor la acest proces, se mai consideră următoarele date:

— temperatura apei în jurul a 50°C;

— înălţimea unităţii de transfer în faza gazoasă în cazul absorbţiei amoniacului este de 0,491 m;

— presiunea parţială de echilibru al apei este egală cu 0,012331 Mpa.

Drept factor x_1, s-a considerat viteza masică molară a amestecului de aer—amoniac:

$$x_1 \in [100,\ 200] \leqslant R \qquad (5)$$

exprimată în kmoli/m^2·h.

Drept factor x_2, s-a considerat concentraţia amoniacului la intrare în coloană:

$$x_2 \in [0.005,\ 0.015] \leqslant R \qquad (6)$$

în părţi molare.

Drept variabila Y, se consideră numărul unităţilor de transfer raportat la faza gazoasă, reprezentată de amestecul aer—amoniac, şi notată de obicei N_{OG} [4].

Pentru datele tehnice enumerate, variaţia numărului unităţilor de transfer N_{OG} în funcţie de factorii x_1 şi x_2 a fost reprezentată în figurile 1 şi 2.

Atunci cînd datele tehnice nu se menţin la valorile precise indicate, respectiv:

— temperatura amestecului de aer—amoniac variază între 240—260°C;

— presiunea amestecului de aer—amoniac variază între 0.15—0.2 Mpa;

— temperatura apei variază între 40—60°C etc.,

atunci curbele din figurile 1 şi 2 nu mai sînt valabile.

Pentru aceste condiţii, ecuaţia (3) a suprafeţei de răspuns este concretizată în relaţia (74).

2. Metoda celor mai mici pătrate

Se consideră rezultatele unui număr de n experienţe independente dispuse într-un tabel statistic de forma celui din figura 3, unde i este numărul de ordine al experienţei, x_i este valoarea argumentului iar y_i este valoarea corespunzătoare a funcţiei.

Stabilirea unei relaţii de forma:

$$y = \varphi(x;\ a_0, a_1, \ldots) \qquad (7)$$

cuprinde atît aspecte teoretice, cît şi practice.

Mai întîi, funcţia (1) conţine un număr de parametri numerici $a_0, a_1, \ldots$, care se cer a fi aleşi în aşa fel încît curba găsită să exprime cel mai bine, într-un anumit sens, relaţia obţinută pe cale experimentală.

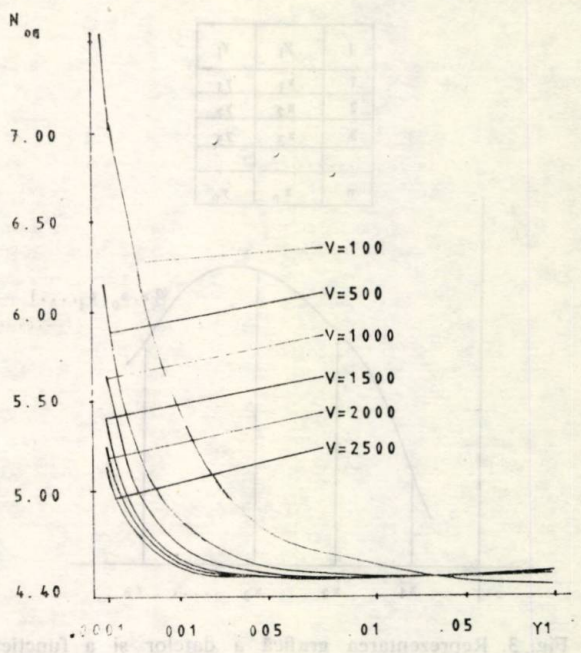


Fig. 1. Numărul unităţilor de transfer N_{OG}, în funcţie de debitul molar al amoniacului la intrarea în coloană.

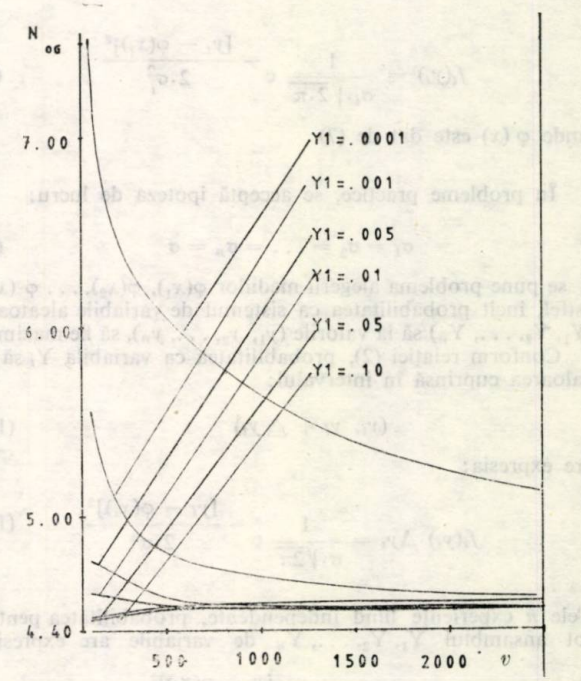


Fig. 2. Numărul unităţilor de transfer N_{OG} în funcţie de viteza masică molară a amestecului aer—amoniac.

În al doilea rînd, se cere delimitarea mai precisă a acceptiunii de cea mai bună soluţie. În acest sens, se poate pune condiţia ca suma pătratelor abaterilor între punctele experimentale cuprinse în tabelul din figura 3 şi cele calculate cu ajutorul relaţiei (7) să fie minimă. Aceasta este metoda celor mai mici pătrate.

În esenţă, ea se bazează pe următoarele considerente: Punctele experimentale se abat de valorile calculate prin (7), datorită erorilor de măsurare, inevitabile în orice activitate practică. Erorile de măsurare urmînd, în general, legea de repartiţie normală, pentru o valoare oarecare x_i a argumentului, rezultatul experienţei este variabila aleatoare Y_i repartizată după legea normală avînd media $\varphi(x_i)$ şi abaterea medie pătratică σ_i:

i	x_i	y_i
1	x_1	y_1
2	x_2	y_2
3	x_3	y_3
.....		
n	x_n	y_n

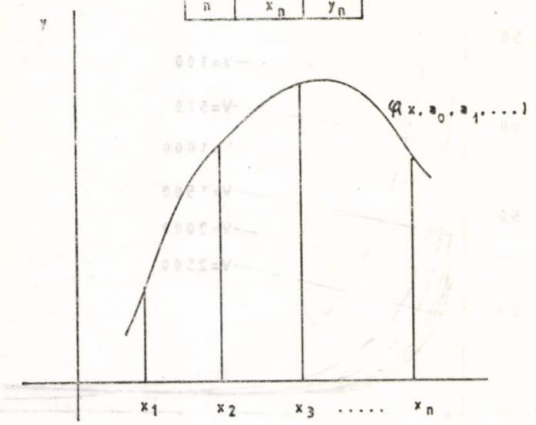


Fig. 3. Reprezentarea grafică a datelor şi a funcţiei $\varphi(x; a_0, a_1, \ldots)$

$$f_i(y_i) = \frac{1}{\sigma_i \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} e^{-\frac{[y_i - \varphi(x_i)]^2}{2 \cdot \sigma_i^2}} \tag{8}$$

unde $\varphi(x)$ este dat de (7).

În probleme practice, se acceptă ipoteza de lucru:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \ldots = \sigma_n = \sigma \tag{9}$$

şi se pune problema alegerii mediilor $\varphi(x_1), \varphi(x_2), \ldots \varphi(x_n)$ astfel, încît probabilitatea ca sistemul de variabile aleatoare $(Y_1, Y_2, \ldots, Y_n)$ să ia valorile $(y_1, y_2, \ldots, y_n)$, să fie maximă.

Conform relaţiei (2), probabilitatea ca variabila Y_i să ia valoarea cuprinsă în intervalul:

$$(y_i, y_i + \triangle y_i) \tag{10}$$

are expresia:

$$f_i(y_i) \cdot \Delta y_i = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[y_i - \varphi(x_i)]^2}{2 \cdot \sigma^2}} \tag{11}$$

Cele n experienţe fiind independente, probabilitatea pentru tot ansamblul $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ de variabile are expresia:

$$\prod_{i=1}^{n} \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[y_i - \varphi(x_i)]^2}{2\sigma^2}} \cdot \Delta y_i = C \cdot e^{-\frac{1}{2} \sigma^{-2} \sum_{i=1}^{n} [y_i - \varphi(x_i)]^2} \tag{12}$$

unde C este factorul constant, care rezultă după efectuarea înmulţirilor:

$$C = \sigma^{-n} (2\pi)^{-\frac{n}{2}} \tag{13}$$

Expresia (12) este maximă dacă:

$$\frac{1}{2\sigma^2} \cdot \sum_{i=1}^{n} [y_i - \varphi(x_i)]^2 \searrow \min.$$

ceea ce, neglijînd factorul constant, revine la condiţia:

$$\sum_{i=1}^{n} [y_i - \varphi(x_i)]^2 \searrow \min.$$

Ţinîndu-se cont de (7), parametrii numerici $a_0, a_1, \ldots$ se cer a fi determinaţi din condiţia de minim:

$$\sum_{i=1}^{n} [y_i - \varphi(x_i; a_0, a_1, \ldots)]^2 \searrow \min. \tag{14}$$

În acest sens, se derivează expresia (14), în raport cu fiecare din parametri $a_0, a_1, \ldots$, şi se egalează cu 0 derivatele parţiale:

$$\sum_{i=1}^{n} [y_i - \varphi(x_i; a_0, a_1, \ldots)] \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_j}\right)_i = 0$$

$$j = 0, 1, \ldots \tag{15}$$

unde:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_j}\right)_i = \varphi'_{a_j}(x_i; a_0, a_1, \ldots) \tag{16}$$

este derivata parţială a funcţiei φ, în raport cu parametrul a_j, în punctul x_i. Sistemul (15) va conţine un număr de ecuaţii egal cu numărul coeficienţilor a_j care se cere să fie determinaţi. Sistemul (15) nu poate fi rezolvat într-o formă generală, fiind necesară cunoaşterea formei explicite a funcţiei φ (fig. 3).

Se va considera, mai întîi, cazul particular:

$$\varphi(x; a_0, a_1) = a_0 x + a_1$$

Derivatele parţiale (9) sînt, în acest caz, următoarele:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_0} = x \qquad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_0}\right)_i = x_i$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = 1 \qquad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_1}\right)_i = 1$$

Aceste rezultate se pot înlocui în (8), obţinîndu-se:

$$\sum_{i=1}^{n} [y_i - (a_0 x_i + a_1)] \cdot x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{n} (y_i - (a_0 x_i + a_1)] \cdot 1 = 0$$

După eliminarea parantezelor:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - a_0 \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - a_1 \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^{n} y_i - a_0 \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i - a_1 \cdot n = 0$$

şi rearanjîndu-se termenii:

$$\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right) \cdot a_0 + \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right) \cdot a_1 = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i$$

$$\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right) \cdot a_0 + a_1 \cdot n = \sum_{i=1}^{n} y_i$$

Cu aceste relaţii, este posibilă determinarea fără probleme a coeficienţilor a_0 şi a_1.

3. Polinoame ortogonale

Se va considera, în continuare, pentru relaţia (1) forma particulară:

$$\varphi(x;\ a_0,\ a_1, \ldots, a_m) = a_0 \cdot \varphi_0(x) + a_1 \cdot \varphi_1(x) + \ldots + a_m \varphi_m(x) \tag{17}$$

unde se presupune că $\varphi_j(x)$ sînt o familie de funcţii liniar independente. Relaţia (16) devine:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_j}\right)_i = \varphi_j(x_i) \tag{18}$$

iar din (15) se obţine:

$$\sum_{i=1}^{N} [y_i - a_0 \cdot \varphi_0(x_i) - a_1 \cdot \varphi_1(x_i) - \ldots - a_m \cdot \varphi_m(x_i)] \cdot \varphi_j(x_i) = 0$$

sau, punîndu-se în evidenţă necunoscutele a_j

$$a_0 \sum_{i=1}^{N} \varphi_0(x_i) \cdot \varphi_j(x_i) + a_1 \cdot \sum_{j=1}^{N} \varphi_1(x_i) \cdot \varphi_j(x_i) + \ldots + a_m \sum_{i=1}^{N} \varphi_m(x_i) \cdot \varphi_j \cdot (x_i) = \sum_{i=1}^{m} y_i \cdot \varphi_j(x_i) \tag{19}$$

Dezvoltat, sistemul (19) are următoarea formă:

$$\begin{aligned}
&a_0 \sum \varphi_0^2 + a_1 \sum \varphi_1 \varphi_0 + \ldots + a_j \sum \varphi_j \varphi_0 + \ldots + a_m \sum \varphi_m \varphi_0 = \sum y_i \cdot \varphi_0 \\
&a_0 \sum \varphi_0\, \varphi_1 + a_1 \sum \varphi_1^2 + \ldots + a_j \sum \varphi_j \varphi_1 + \ldots + a_m \sum \varphi_m\, \varphi_1 = \sum y_i \varphi_1 \\
&\ldots\ldots \\
&a_0 \sum \varphi_0\, \varphi_j + a_1 \sum \varphi_1 \varphi_j + \ldots + a_j \sum \varphi_j^2 + \ldots + a_m \sum \varphi_m \varphi_j = \sum y_i \varphi_j \\
&\ldots\ldots \\
&a_0 \sum \varphi_0 \varphi_m + a_1 \sum \varphi_1 \varphi_m + \ldots + a_j \sum \varphi_j \varphi_m + \ldots + a_m \sum \varphi_m^2 = \sum y_i \varphi_m
\end{aligned} \tag{20}$$

Se defineşte produsul scalar a două funcţii φ_j, φ_k:

$$(\varphi_j, \varphi_k) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_j(x_i)\, \varphi_k(x_i) \tag{21}$$

Se propune, în continuare, alegerea funcţiilor $\varphi_j(x)$ în aşa fel încît, pentru orice doi indici j şi k să existe relaţia:

$$\sum_{i=1}^{N} \varphi_j(x_i) \cdot \varphi_k(x_i) = \begin{cases} 1 \text{ pentru } j = k \\ 0 \text{ pentru } j \neq k \end{cases} \tag{22}$$

Dacă se realizează această din urmă condiţie, soluţia sistemului (20) se scrie simplu:

$$a_j = \sum_{i=1}^{N} y_i \cdot \varphi_j(x_i) \qquad j = 0,\ 1, \ldots,\ m \tag{23}$$

Se prezintă în continuare modul de determinare a funcţiilor $\varphi_j(x)$. Fie j fixat şi coeficienţii a_{jk} ($k = 0, 1, \ldots, j$) pentru care:

$$\varphi_j(x) = a_{j0}\, x^j + a_{j1} x^{j-1} + \ldots + a_{jj-1} \cdot x + a_{jj} \tag{24}$$

Pentru $j = 0$ relaţia (24) se reduce la o constantă:

$$\varphi_0(x) = a_{00} \tag{25}$$

iar din condiţia (22) se obţine:

$$\sum_{i=1}^{N} \varphi_0(x_i) \cdot \varphi_0(x_i) = N \cdot a_{00}^2 = 1$$

de unde rezultă

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{26}$$

Pentru $j = 1$ relaţia (24) devine:

$$\varphi_1(x) = a_{10} \cdot x + a_{11} \tag{27}$$

care trebuie să satisfacă condiţiile:

$$\sum_{i=1}^{N} \varphi_1(x_i) \cdot \varphi_0(x_i) = 0 \tag{28}$$

$$\sum_{i=1}^{N} \varphi_1(x_i) \cdot \varphi_1(x_i) = 1$$

Înlocuind, rezultă sistemul neliniar în a_{10}:

$$a_{10} \sum_{i=1}^{N} x_i + a_{10} \cdot N = 0$$

$$a_{10}^2 \sum_{i=1}^{N} x_i^2 + 2 a_{10} a_{00} \sum_{i=1}^{N} x_i + N \cdot a_{00} = 1 \tag{29}$$

Rezolvînd acest ultim sistem, pentru a_{00}, a_{10} se obţine, respectiv:

$$a_{10} = \frac{1}{\left(\sum\nolimits_2 - \frac{\sum_1^2}{N}\right)^{1/2}}$$

$$a_{00} = \frac{\frac{\sum_1'}{N}}{\left(\sum\nolimits_2 - \frac{\sum_1^2}{N}\right)^{1/2}} \tag{30}$$

unde prin $\sum_j$ s-a notat suma:

$$\sum\nolimits_j = \sum_{i=1}^{N} x_j^i \tag{31}$$

Continuarea pe această cale a raţionamentelor va duce, însă, la sisteme neliniare de tipul (29), din ce în ce mai complicate. Din acest motiv, se consideră pentru $j \geq 1$:

$$\psi_{j+1}(x) = x \cdot \varphi_j(x) - c_0 \varphi_j(x) - c_1 \varphi_{j-1}(x) - \ldots - c_j \cdot \varphi_0(x) \tag{32}$$

în care, utilizîndu-se relaţia (17), pentru $0 \leq k \leq j$:

$$0 = (\psi_{j+1},\ \varphi_{j-k}) = (x\varphi_j,\ \varphi_{j-k}) - C_k(\varphi_{j-k},\ \varphi_{j-k})$$

rezultă:

$$C_k = + (x\varphi_j,\ \varphi_{j-k}) \tag{33}$$

deoarece:

$$(\varphi_{j-k},\ \varphi_{j-k}) = 1$$

Funcţia ψ_{j+1}, astfel determinată, este ortogonală pe oricare din funcţiile φ_k, iar pentru a se îndeplini relaţia:

$$(\psi_{j+1},\ \psi_{j+1}) = 1$$

se consideră:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{N} \psi_{j+1}^2 (x_i) \neq 0 \tag{34}$$

și se ia:

$$\varphi_{j+1} = \frac{1}{\alpha} \cdot \psi_{j+1} \tag{35}$$

Relațiile de tipul lui (33), (34) sînt mai convenabile în ceea ce privește programarea pe un calculator electronic, în vederea stabilirii coeficienților a_{jk}, $0 \leqslant k \leqslant j$, din relația (24).

În figura 4, se prezintă schema logică pentru algoritmul de calcul al polinoamelor ortogonale, peste o mulțime discretă de puncte. Notațiile corespund formulelor (24–35).

Drept exemplu, în figura 5, se prezintă o familie de polinoame ortogonale cu $N = 7$, $m = 4$ – peste mulțimea

$$\{100, 200, \ldots, 700\}$$

reprezentate grafic pe intervalul $[0,800] \leqslant R$.

Figura 5 conține și expresia analitică a fiecăreia dintre funcțiile

$$\varphi_j, \ 0 \leqslant j \leqslant 4.$$

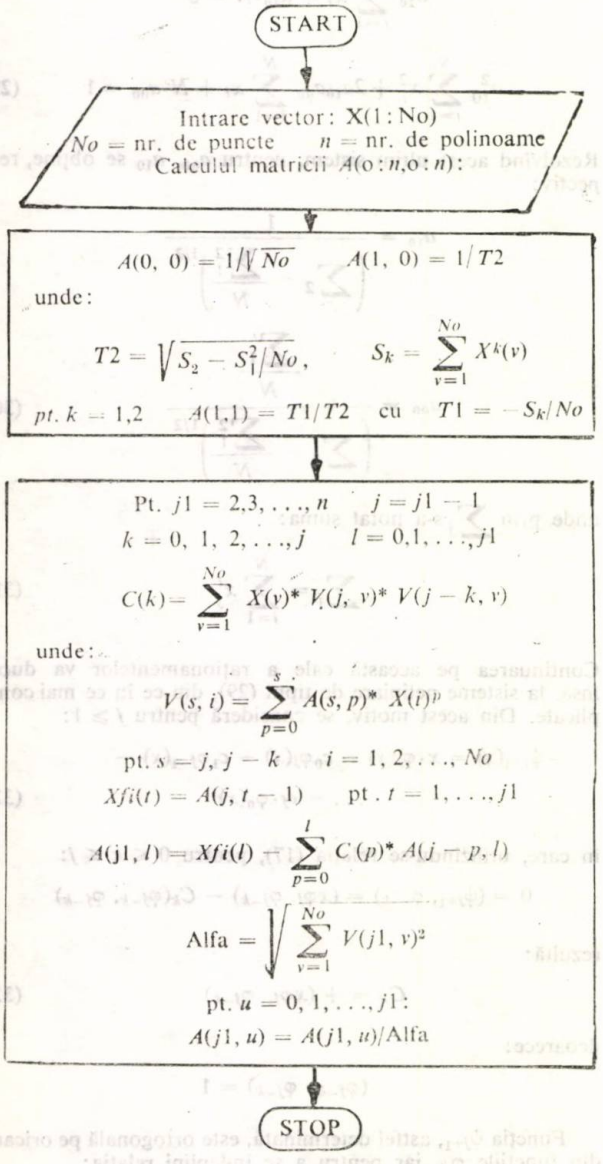


Fig. 4. Schema algoritmului de calcul al polinoamelor ortogonale peste o mulțime discretă de puncte.

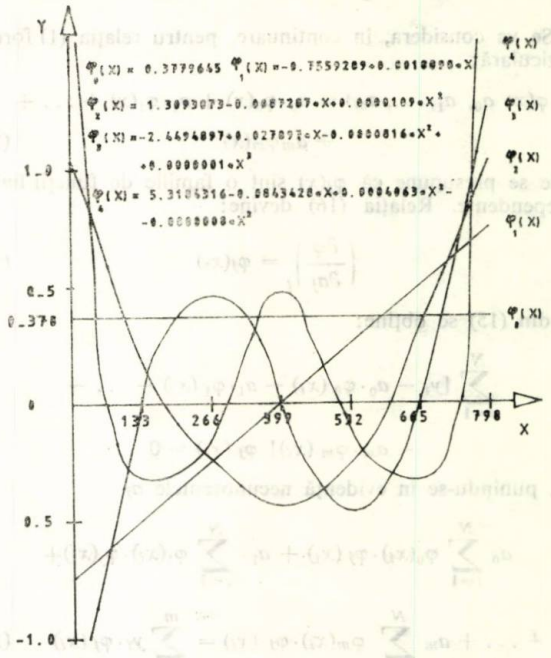


Fig. 5. Familia de polinoame ortogonale φ_0, φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 peste mulțimea de puncte {100, 200, . . ., 700}:

$\varphi_0(X) = 0{,}3779645$ $\varphi_1(X) - 0{,}7559289 + 0{,}0018898 \cdot X$
$\varphi_2(X) = 1{,}3093073 - 0{,}0087287 \cdot X + 0{,}0000109 \cdot X^2$
$\varphi_3(X) = 2{,}4494897 + 0{,}027897 \cdot X - 0{,}0000816 \cdot X^2 + 0{,}0000001 \cdot X^3$
$\varphi_4(X) = 5{,}3184316 - 0{,}0843428 \cdot X + 0{,}0004063 \cdot X^2 - 0{,}0000008 \cdot X^3$

4. Determinarea suprafeței de răspuns

Se prezintă un procedeu experimental de tip gradient, de determinare a lui:

$$x^* = (x_1^*, x_2^*, \ldots, x_k^*) \in [A, B] \tag{36}$$

pentru care:

$$f(x^*) = \max f(x) \tag{37}$$

$$x \in [A, B]$$

f fiind funcția care apare în relația (3), iar:

$$[A, B] = \underset{i=1}{\overset{k}{X}} [a_i, b_i] \leqslant R^k \tag{38}$$

În cazul în care în relația (37) se cere minimizarea lui f, metoda rămîne valabilă, cu modificări minore.

Pe baza condițiilor concrete de lucru, se fixează un punct inițial:

$$x^0 = (x_1^0, x_2^0, \ldots, x_k^0) \in [A, B] \tag{39}$$

și un vector h de forma:

$$h = (h_1, h_2, \ldots, h_k) \tag{40}$$

pentru care se efectuează un număr de 2^k experiențe în punctele de forma:

$$x^0 \pm h = (x_1^0 \pm h_1, x_2^0 \pm h_2, \ldots, x_k^0 \pm h_k) \tag{41}$$

care se numerotează, notîndu-se în vederea calculelor cu x^i:

$$1 \leqslant i \leqslant 2^k$$

și se observă de fiecare dată valoarea y^i corespunzătoare. Se mai observă că pentru:

$$y_I(x_1, x_2, \ldots, x_k) = a_0 + a_1 x_1 + \ldots a_k x_k \tag{42}$$

se poate lua $\varphi_j = x_j$ pentru $1 \leqslant j \leqslant k$ şi $\varphi_0 \equiv 1$ şi se compune sistemul de ecuaţii (20) pe baza relaţiilor (21), în care se consideră $N = 2^k$.

Rezolvarea sistemului (20) furnizează estimaţii în sensul celor mai mici pătrate ale coeficienţilor a_j, $0 \leqslant j \leqslant k$ din relaţia (42). Se observă acum că relaţia (42) este un caz particular de model liniar, pentru care se poate aplica metodologia oferită de analiza dispersională, în ceea ce priveşte testarea unor ipoteze statistice legate de geometria suprafeţei (42).

Fie în acest sens ipoteza:

$$H : a_1 = a_2 = \ldots = a_k = 0. \tag{43}$$

Notîndu-se cu:

$$F_p(\nu, \mu) \tag{44}$$

valoarea critică a testului Fisher pentru nivelul de semnificaţie p şi pentru gradele de libertate ν, μ se poate verifica din punct de vedere statistic ipoteza H dată prin relaţia (43).

În acest sens, se evaluează, mai întîi, dispersiile:

$$S_1 = \sum_{i=1}^{N} \left[y^i - y_I\left(x_1^i, x_2^i, \ldots, x_k^i\right) \right]^2 \tag{45}$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^{N} (y^i - \bar{y})^2 \tag{46}$$

unde $\bar{y}$ este media valorilor y^i observate:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y^i \tag{47}$$

Gradele de libertate corespunzătoare sînt:

$$\nu_1 = N - k - 1 \tag{48}$$

$$\nu_2 = N - 1 \tag{49}$$

Făcînd diferenţa dispersiilor (46), (45) şi a gradelor de libertate (49), (48), se obţin:

$$S = S_2 - S_1$$

$$\nu = k$$

cu care se calculează:

$$F = \frac{S}{\nu} : \frac{S_2}{\nu_2} \tag{50}$$

În cazul în care:

$$F < F_p(\nu, \nu_2) \tag{51}$$

înseamnă că H este adevărată pentru nivelul de semnificaţie p ales [5].

În cazul în care nu se verifică relaţia (51), ipoteza H fiind falsă, urmează repetarea procesului menţionat, modificînd valoarea punctului iniţial x^0:

$$x^0 \leftarrow x^0 + \varepsilon \cdot \operatorname{grad}(f) \tag{52}$$

săgeata însemnînd aici o simplă atribuire de valoare, iar ε este un număr real convenabil ales.

În cazul în care relaţia (51) este îndeplinită, înseamnă că punctul x^0 care apare în relaţia (39) este, fie punct de maxim local, fie un punct şa, pentru suprafaţa de răspuns în cauză.

Practica arată că în vecinătatea punctului x^* în care ipoteza (43) este adevărată, suprafaţa de răspuns studiată poate fi aproximată cu o precizie satisfăcătoare de un polinom de forma:

$$y_{II}(x_1, x_2, \ldots, x_k) = a_0 + a_1 x_1 + \ldots + a_k x_k + \sum_{\alpha \leqslant \beta} a_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta \tag{53}$$

unde coeficienţii a_i, a_{jk} se estimează prin metoda celor mai mici pătrate. Pentru a construi sistemul de ecuaţii liniare de tipul lui (20) corespunzător, este suficient să se ia:

$$\varphi_0 = 1; \quad \varphi_j = x_j, \; 1 \leqslant j \leqslant k;$$

$$\varphi_{k+1} = x_1^2; \quad \varphi_{k+2} = x_1 \cdot x_2; \ldots$$

Se observă că în relaţia (42) intervin în total

$$N_C = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \tag{54}$$

coeficienţi. Dacă cele 2^k experienţe efectuate nu sînt suficiente pentru a se determina cei N_c coeficienţi, se mai pot efectua noi experienţe simetrice.

Fie:

$$\Delta = \det(a_{jk}) \tag{55}$$

cu a_{jk} din relaţia (53). Se ştie că, dacă $\Delta > 0$, atunci hipercuadrica (53) este de gen eliptic iar punctul x° din relaţia (39) este aceeaşi cu punctul x^* din relaţia (36).

În cazul în care $\Delta < 0$, hipercuadrica este de tip hiperbolic, respectiv, în cazul $\Delta = 0$ de tip parabolic, astfel că relaţia (37) nu poate fi adevărată.

5. Un procedeu numeric

Dintre metodele elementare de stabilire a suprafeţei de răspuns, se va prezenta aşa-numitul procedeu Brandon [1].

Acesta este, pe de o parte, un procedeu intuitiv, deoarece, la fiecare iteraţie, se cere reprezentarea grafică a unei funcţii de o variabilă reală, dar, pe de altă parte, necesită un mare volum de calcule elementare.

Tabelul 1

VALORILE VARIABILELOR x_1, x_2 y.

Punctele Pi, $i = 1 \ldots 9$	$X1$	$X2$	yi
$P1$	100	0.005	5.91
$P2$	100	0.015	6,56
$P3$	200	0.005	6,43
$P4$	200	0.015	5,79
$P5$	220.7	0.010	4.1
$P6$	79.3	0.010	7.9
$P7$	150	0.017	4.5
$P8$	150	0.003	7.7
$P9$	150	0.010	6.7

Fie funcţia f din (3) de forma:

$$f(x_1, x_2, \ldots, x_k) = \lambda \cdot f_1(x_1) \cdot f_2(x_2) \ldots f_k(x_k) \tag{56}$$

unde f_j sînt funcţii polinomiale în variabila x_j, $1 \leqslant j \leqslant k$. Procedeul se execută în cîţiva paşi:

1. Se determină punctele:

$$y_{j+1}^i = \frac{y_j^i}{f_j\left(x_j^i\right)} \; 1 \leqslant j \leqslant k, \; 1 \leqslant i \leqslant N, \; y_1^i = y_i \tag{57}$$

2. Pentru punctele:

$$\left\{ \left(x_j^i, y_j^i\right) : 1 \leqslant i \leqslant N \right\}_i \tag{58}$$

se determină coeficienţii funcţiei polinomiale f_j, cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Reprezentîndu-se punctele (58) şi funcţia f_j găsită într-un sistem de axe ortogonale, se poate aprecia modul în care curba găsită ajustează mulţimea de puncte date.

3. Se repetă punctele 1, 2 pentru $j = 1, 2, \ldots, k$.

Se ia, în final:

$$\lambda = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} y_{k+1}^{i} \tag{59}$$

6. Metoda Monte Carlo

Fie o funcție $f(x)$ definită pe un domeniu de forma (38) din R^k, continuă și măsurabilă, în sensul lui Lebesgue. Fie, de asemenea:

$$y^* \in R \tag{60}$$

pentru care are loc inegalitatea:

$$\varepsilon_1 \geqslant mes\,\{x : f(x) > y^*\} > 0 \tag{61}$$

ε_1 fiind o constantă pozitivă.

Problema maximizării funcției f poate fi redusă, în practică, la găsirea unor puncte din mulțimea care apare în relația (61), aceste puncte având proprietatea că se află suficient de aproape de maximul lui f pentru ε_1 convenabil ales.

Se poate proceda astfel:

1. Pentru $1 \leqslant j \leqslant k$, se estimează funcția de repartiție F_j a variabilei aleatoare X_j, a cărei realizări sînt punctele: de forma $\{x_j^i : 1 \leqslant i \leqslant N\}$.

2. Se fixează numărul natural $\widetilde{p}$ și pentru fiecare j se generează $\widetilde{p}$ numere pseudo-aleatoare ξ_j^n, $1 \leqslant n \leqslant \widetilde{p}$, repartizate după legea F_j, folosind generatori congruențial-liniari convenabili.

3. Se formează vectorii:

$$\xi^n = \left(\xi_1^n, \xi_2^n, \ldots, \xi_k^n\right) \tag{62}$$

și se calculează

$$y^n = \begin{cases} f(\xi^n) & \text{dacă } f(\xi^n) > y^{n-1} \\ y^{n-1} & \text{în caz contrar} \end{cases} \tag{63}$$

cu f luat din relația (46).

Pentru a se putea conchide că $y^{\widetilde{p}}$ este destul de aproape de maxim, este necesar ca $\widetilde{p} \in N$ să verifice relația [2]:

$$\widetilde{p} \cong \frac{\ln \varepsilon_1}{\ln (1 - \varepsilon_1)} \tag{64}$$

În cazul în care caută minimul lui f procedeul este identic cu cel prezentat, exceptînd faptul că în relațiile (61), (63) inegalitățile stricte se înlocuiesc cu opusele lor.

Referitor la generarea numerelor pseudo-aleatoare, se poate menționa generatorul multiplicativ-congruential de forma [3]:

$$X_{n+1} = a \cdot X_n \pmod{M} \tag{65}$$

cu $a = 125$ și $M = 2\,796\,203$.

Drept X_0 se utilizează o valoare arbitrară, de preferință aproximarea, cu un număr mare de cifre zecimale, a părții fracționare dintr-un număr irațional, iar termenii succesivi se obțin după următorii pași:

$$1^0 \quad X = a \cdot X_n$$

$$2^0 \quad X = X - [X/M] \cdot M$$

$$3^0 \quad X_{n+1} = X/(M - 1)$$

paranteza dreaptă semnificînd partea întreagă a numărului rezultat din evaluarea expresiei pe care o cuprinde.

Pentru un număr mare de iterații:
— media șirului obținut se apropie de 1/2;
— dispersia șirului se apropie de 1/12;
— termenii șirului practic nu se repetă, astfel generatorul corespunde cerințelor impuse.

Se va exemplifica utilizarea acestui generator, în cazul repartiției statistice, avînd funcția de repartiție:

$$F(x) = \frac{1}{\pi}\left(\arcsin x + \frac{\pi}{2}\right), \; x \in (-1, 1) \tag{66}$$

considerîndu-se $F(x) = 0$ pentru $x \notin (-1, 1)$, numită repartiția arcsin.

Dîndu-se un șir X_n de numere aleatoare, obținute cu ajutorul formulei (65), se poate obține șirul U_n de numere aleatoare, repartizate după legea dată prin formula (66), cu relația:

$$U_n = F^{-1}(X_n) = \sin \pi \cdot (X_n - 0{,}5) \tag{67}$$

Asemănător, pentru repartiția Cauchy dată de relația:

$$F(x) = \frac{1}{\pi}\left(\operatorname{arctg} x + \frac{\pi}{2}\right) \tag{68}$$

Se poate utiliza procedeul inversării funcției de repartiție, în vederea obținerii unor șiruri de numere aleatoare, avînd această repartiție:

$$U_n = F^{-1}(X_n) = \operatorname{tg} \pi \cdot (X_n - 0{,}5)$$

Din păcate, pentru repartiția normală dată de relația:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \int_{-\infty}^{x} e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}} dt, \tag{69}$$

nu poate fi aplicat procedeul de inversiune.

Pentru a se obține un șir de numere aleatoare U_n repartizate după normală, se poate utiliza procedeul Teichroew [3] constînd în următoarele:

$1^0 \quad R = 2 \cdot X_n - 1$

$2^0 \quad U_n = (((a_9 R^2 + a_7) R^2 + a_5) R^2 + a_3) R^2 + a_1) R$

cu:

$a_1 = 3{,}949846138$

$a_3 = 0.252408784$

$a_5 = 0.076542912$

$a_7 = 0.008355968$

$a_9 = 0.02899776$

Șirul U_n astfel obținut are repartiție normală cu media $\mu = 0$ și dispersia $\sigma = 1$.

Pentru a se asigura îndeplinirea condiției:

$$-1 \leqslant U_n \leqslant 1$$

se utilizează proprietatea:

$$W_n = \sigma \cdot U_n + \mu$$

de a trece la o variabilă aleatoare normală avînd media μ și dispersia σ date.

Luîndu-se:

$$\mu = 0, \qquad \sigma = 4.31614$$

se obține o variabilă aleatoare normală cu condițiile impuse.

7. Exemplu

Se consideră procesul descris în a doua parte a § 2.

Notîndu-se cu Z_1 viteza masică a amestecului aer—amoniac exprimat în kmol/m²·h și cu Z_2 concentrația amoniacului în moli, fie:

$$Z_{j,\,max} = \max\{x_j^i, i = 1 \ldots N\}$$

$$Z_{j,\,min} = \min\{x_j^i, i = 1 \ldots N\} \tag{70}$$

Se mai notează:

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j,\,max} + Z_{j,\,min}}{2}$$

$$\Delta Z_j^0 = \frac{Z_{j,\,max} - Z_{j,\,min}}{2} \tag{71}$$

și se consideră transformarea:

$$X_j = \frac{Z_j^0 - Z_j}{\Delta Z_j^0} \qquad (72)$$

numită de normalizare, cu ajutorul căreia datele de măsurare se exprimă ca în figura 7.

Punctele $P_1, P_2, \ldots, P_9$ sînt reprezentate aici în sistemul de coordonate normalizat, în dreptul fiecăruia trecîndu-se în paranteză valoarea măsurată N_{OG}.

Utilizîndu-se algoritmul prezentat în figura 6, în care se ia $m = 4$ și $n = 2$, se consideră, mai întîi, punctele P_1, P_2, P_3, P_4 cu a căror ordonate se formează matricea $Y(1 : m)$ iar cu coordonatele normalizate ale acestor puncte se completează matricea X_j^i cu $0 \leqslant i \leqslant n$, $1 \leqslant j \leqslant m$ în coloana $X(j, 0)$ luîndu-se toate componentele egale cu 1.

Se obțin în acest fel, urmînd pașii algoritmului din figura 6, coeficienții $B(j)$, $j = 0, 1, 2$ ai relației:

$$Y_I(x_1, x_2) = 6.1725 - .0625\, x_1 + .0025\, x_2 \qquad (73)$$

Evaluîndu-se sumele (46):

$$S_1 = .416$$

$$S_2 = .4317$$

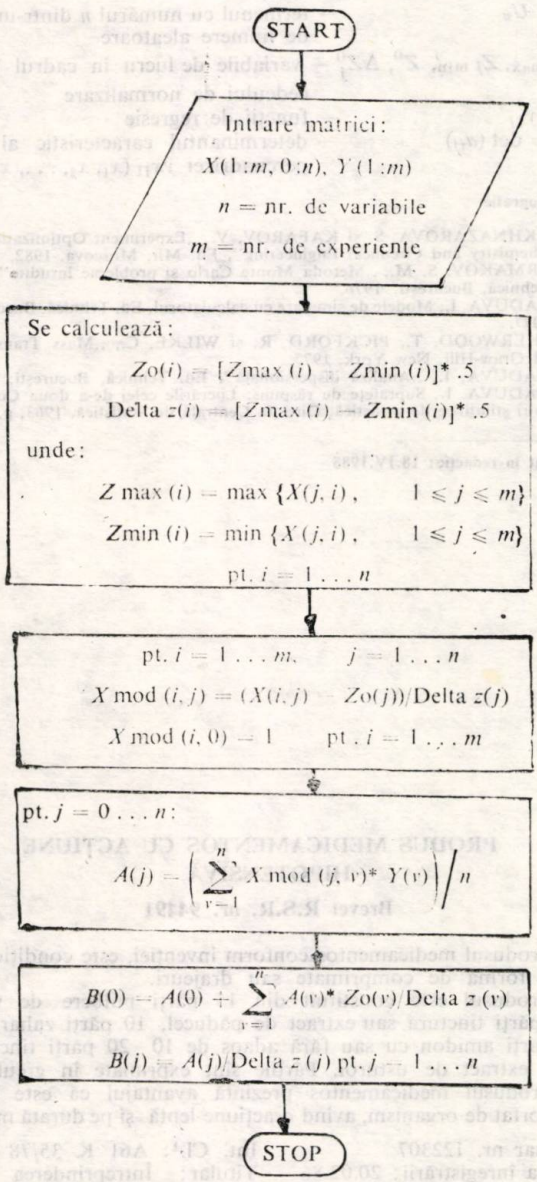


Fig. 6. Schema algoritmului de regresie liniară multiplă $y(x_0, x_1, \ldots, x_n) = B_0 x_0 + B_1 x_1 + \ldots + B_n x_n$ $(x_0 \equiv 1)$.

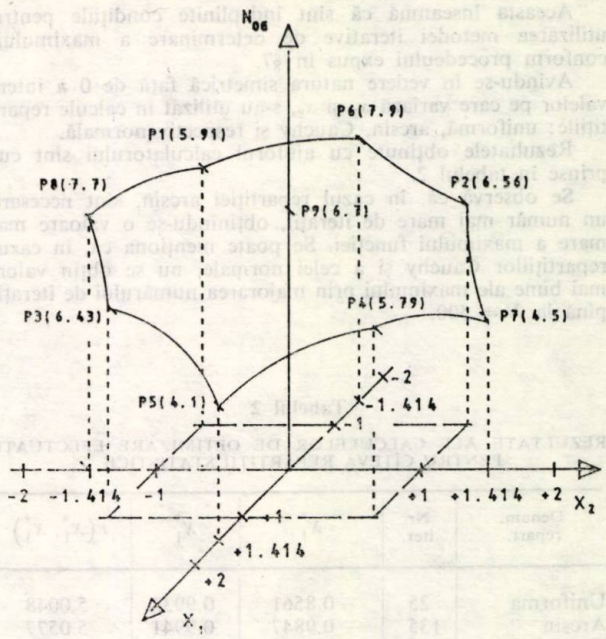


Fig. 7. Reprezentarea datelor de măsurare și a suprafeței de răspuns $y_{II}(X_1, X_2)$ în sistemul de coordonate normalizat.

iar din relațiile (48), (49):

$$v_1 = 4 - 2 - 1 = 1$$

$$v_2 = 4 - 1 = 3$$

$$v = v_2 - v_1 = 2$$

adică:

$$F(2, 3) = 0.0546$$

pentru valoarea testului Fisher.

Considerîndu-se valoarea teoretică a testului pentru gradele de libertate 2, 3 și pragul de semnificație $p = 10\%$, se găsește:

$$F_p(2, 3) = 5.46$$

ceea ce arată că ipoteza:

$$H_0 : a_1 = a_2 = 0$$

poate fi acceptată cu riscul p.

Conform celor menționate, se poate trece la stabilirea suprafeței de răspuns $y_{II}(x_1, x_2)$ în forma sa din relația (53).

În vederea determinării coeficienților sînt, necesare, în total, un număr de:

$$N = 2^3 + 1$$

observații, adică încă 5 pe lîngă cele avute în vedere la stabilirea ecuației (73) pentru $y_I(x_1\ x_2)$.

Punctele $P_5, \ldots, P_9$ reprezintă valorile acestor măsurători: Luîndu-se acum $n = N$ în algoritmul prezentat în figura 6 și considerîndu-se variabilele:

$$X(i, 0) = 1, \qquad X(i, 1) = x_1^i, \qquad X(i, 2) = x_2^i,$$

$$X(i, 3) = (x_1^i)^2, \qquad X(i, 4) = (x_2^i)^2,$$

$$X(i, 5) = x_1^i \cdot x_2^i$$

ceea ce revine la $m = 6$ în cazul matricei $X(1 : m, 0 : n)$, se obține:

$$y_{II}(x_1, x_2) = -.1586\, x_1^2 - .0253\, x_2^2 - .0478\, x_1 x_2 - \\ - .6248\, x_1 - .5016\, x_2 + 4.1192 \qquad (74)$$

pentru care $\Delta = .0229 > 0$.

Aceasta înseamnă că sînt îndeplinite condiţiile pentru utilizarea metodei iterative de determinare a maximului, conform procedeului expus în §7.

Avîndu-se în vedere natura simetrică faţă de 0 a intervalelor pe care variază x_1 şi x_2, s-au utilizat în calcule repartiţiile: uniformă, arcsin, Cauchy şi respectiv normală.

Rezultatele obţinute cu ajutorul calculatorului sînt cuprinse în tabelul 2.

Se observă că, în cazul repartiţiei arcsin, sînt necesare un număr mai mare de iteraţii, obţinîndu-se o valoare mai mare a maximului funcţiei. Se poate menţiona că, în cazul repartiţiilor Cauchy şi a celei normale, nu se obţin valori mai bune ale maximului prin majorarea numărului de iteraţii pînă la $N = 500$.

Tabelul 2

REZULTATE ALE CALCULELOR DE OPTIMIZARE EFECTUATE PENTRU CÎTEVA REPARTIŢII STATISTICE

Denum. repart.	Nr. iter.	X_1^*	X_1^*	$F(X_1^*, X_1^*)$
Uniforma	25	−0.8561	0.9932	5.0048
Arcsin	135	−0.9847	0.9941	5.0577
Cauchy	25	−0.7961	0.9893	4.9788
Normala	25	−0.8344	0.9918	4.9954

8. Concluzii

Lucrarea evidenţiază utilizarea unor metode de statistică matematică la optimizarea unui proces tehnologic, îmbinîndu-se tehnica explorării suprafeţei de răspuns cu metoda Monte Carlo.

Modelul prezentat permite evidenţierea alurii suprafeţei de răspuns în vecinătatea datelor experimentale. Explorarea suprafeţei de răspuns nu este posibilă fără utilizarea calculatorului electronic.

Tabelul 2 arată că rezultatele sînt influenţate de natura repartiţiei datelor experimentale.

De aceea este necesară estimarea repartiţiei datelor experimentale, înainte de a se trece la calculele de optimizare.

Notaţii

x_j — variabilă independentă, utilizată pentru desemnarea unui factor: $1 \leqslant j \leqslant k$

y — variabilă dependentă, determinată de ansamblul celor k factori

θ — variabilă aleatoare

N_{OG} — numărul unităţilor de transfer în procesul de absorbţie

f, φ, ψ — funcţii reale

$\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_m$ — familie de polinoame ortogonale

N — număr natural, reprezentînd numărul de măsurători

σ — dispersia unei variabile aleatoare

x — valoarea variabilei x_j, determinată cu ocazia măsurătorii cu numărul i: $1 \leqslant i \leqslant N$, $1 \leqslant j \leqslant k$

y^i — valoarea variabilei y determinată la măsurătoarea i

$F_p(v_1, v_2)$ — valoarea testului Fisher pentru gradele de libertate v_1, v_2 şi pragul de semnificaţie p

S_1, S_2, S — dispersii care intervin în evaluarea lui $F_p(v_1, v_2)$

a, M — multiplicatorul şi modulul unui generator de numere pseudoaleatoare

X_n, U_n — termenul cu numărul n dintr-un şir de numere aleatoare

$Z_{j\max}$, $Z_{j\min}$, Z_j^0, ΔZ_j^0 — variabile de lucru în cadrul procedeului de normalizare

y_I, y_{II} — funcţii de regresie

$\Delta = \det(a_{ij})$ — determinantul caracteristic al hipercuadricei $yx_{II}(x_1, x_2, \ldots, x_k)$

Bibliografie

1. AKHNAZAROVA, S. şi KAFAROV, V., „Experiment Optimization în Chemistry and Chemical Engineering", Ed. Mir, Moscova, 1982.
2. ERMAKOV, S. M., „Metoda Monte Carlo şi probleme înrudite", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
3. VĂDUVA, I., Modele de simulare cu calculatorul, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
4. SHERWOOD, T., PICKFORD, R. şi WILKE, C., „Mass Transfer", McGraw-Hill, New York, 1977.
5. VĂDUVA, I., „Analiză dispersională", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
6. VĂDUVA, I., Suprafeţe de răspuns. Lucrările celei de-a doua Consfătuiri ştiinţifice de statistică, Direcţia Centrală de Statistică, 1963, p. 109.

Intrat în redacţie: 18.IV.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A SULFATIAZOLULUI MICROCRISTALE

Brevet R.S.R. nr. 95479

Conform procedeului descris, se tratează sărurile de sodiu sau amoniu ale sulfatiazolului cu metanol sau etilenglicol şi acid acetic diluat, în raport de 1:1,5−3: 1,7−3,5, la temperatura de 2−10°C, timp de 30−60 min.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul obţinerii unor microcristale de sulfatiazol, cu dimensiuni sub 5−15μ, cu randamente ridicate, printr-o tehnologie simplă şi uşor aplicabilă industrial.

Dosar nr. 126269
Data înregistrării: 29.12.86
Data publicării: 15.09.88
Int. Cl.[4]: CO7D277/52
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Medicamente Bucureşti.

PRODUS MEDICAMENTOS CU ACŢIUNE HIPOTENSIVĂ

Brevet R.S.R. nr. 94491

Produsul medicamentos conform invenţiei, este condiţionat sub formă de comprimate sau drajeuri.

Produsul este constituit din 15 părţi pulbere de vîsc, 10 părţi tinctură sau extract de păducel, 10 părţi zaharoză, 5 părţi amidon cu sau fără adaos de 10−20 părţi tinctură sau extract de usturoi. Părţile sînt exprimate în greutate.

Produsul medicamentos prezintă avantajul că este bine suportat de organism, avînd o acţiune lentă şi pe durată mare.

Dosar nr. 122307
Data înregistrării: 20.02.86
Data publicării: 30.06.88
Int. Cl.[4]: A61 K 35/78
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti.

STELIAN PETRESCU
RADU Z. TUDOSE

Transfer de masă la dizolvarea solidelor

III. Tehnica sedimentării—cinetica

C.Z.: 66.012.2:66.061.1

Se determină experimental variația vitezei de sedimentare a unor granule cubice de KCl în soluție de sulfat de amoniu, la diferite concentrații. Pe baza datelor experimentale obținute, se determină viteza de dizolvare a KCl și, din aceasta, coeficientul individual de transfer de masă, ale cărui valori se compară cu cele rezultate din modelul matematic stabilit într-o lucrare anterioară. De asemenea, se studiază influența temperaturii și a concentrației soluției inițiale de sulfat de amoniu asupra vitezei procesului global de dizolvare.

In this study the sedimentation rate of KCl cubic particules in a $(NH_4)_2SO_4$ solution with various concentrations is experimentally established. Using the experimental results, the KCl dissolution rate and the individual mass transfer coefficient are determined. The values of the latter are compared to those obtained in a previous paper which used a mathematical model. The influence of the temperature and of the initial concentration of the $(NH_4)_2SO_2$ solution on the rate of the global dissolution process is investigated.

Экспериментально определяют изменение скорости седиментации кубических гранул KCl в растворе сульфата аммония, при различных концентрациях. На основании полученных экспериментальных данных определяют скорость растворения KCl, а зная эту скорость определяют индивидуальный коэффициент переноса массы, чьи значения сравнивают со значениями, полученными при помощи математической модели, установленной в предыдущей работе. Изучается также влияние температуры и концентрации начального раствора сульфата аммония на скорость глобального процесса растворения.

În cadrul unei lucrări anterioare [1], s-a stabilit, utilizînd tehnica sedimentării, un model matematic, care permite calculul coeficientului individual de transfer de masă la dizolvarea solidelor. Continuînd cercetările, în această lucrare, pe baza datelor experimentale, se verifică modelul matematic stabilit și se studiază influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global de dizolvare.

Întrucît se urmărește îmbunătățirea tehnologiei de obținere a sulfatului de potasiu din clorură de potasiu și sulfat de amoniu, în experimentări se utilizează granule cubice de clorură de potasiu, iar, ca solvent, soluție apoasă de sulfat de amoniu de diferite concentrații. Datele de echilibru necesare în calcule și valorile pentru proprietățile fizice ale soluției de sulfat de amoniu și clorurii de potasiu și valorile coeficientului de difuziune a KCl în soluție de sulfat de amoniu s-au preluat din literatură [2—5].

Dr. ing. STELIAN PETRESCU și prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Determinarea coeficientului individual de transfer de masă

Coeficientul individual de transfer de masă la dizolvarea unui solid este dat de ecuația [2, 3]:

$$K_l = \frac{V_D}{C^e - C} \tag{1}$$

în care:

K_l este coeficientul individual de transfer de masă, m/s;

V_D — viteza de dizolvare, kg/m². s;

C^e, C — concentrațiile solutului în lichid la echilibru, respectiv în masa lichidului, kg/m³.

Viteza de dizolvare a componentului A dintr-o granulă, se definește prin relația [6]:

$$V_D = -\frac{dm_A}{S \cdot dt} \tag{2}$$

unde:

m_A este masa de component A care a trecut în faza lichidă, kg;
t — durata procesului de dizolvare, s;
S — aria suprafeței granulei, m².

Într-un timp foarte scurt dt, masa de component A care s-a dizolvat este:

$$dm_A = \rho_{[]s} \cdot \overline{X}_{A[]s} \cdot dV_{[]s} \quad (3)$$

Conform figurii 1, care reprezintă o granulă cubică în secțiune:

$$dV_{[]s} = 3l^2 dl \quad (4)$$

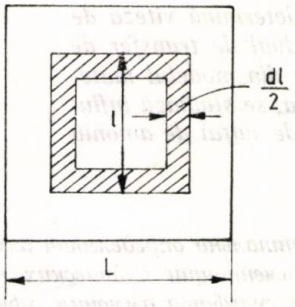


Fig. 1. Modelul granulei cubice.

Suprafața exterioară a granulei la momentul t este:

$$S = 6l^2 \quad (5)$$

Înlocuind relația (4) în (3), iar relația rezultată prin substituire și relația (5) în (2), se obține pentru viteza de dizolvare a componentului A expresia:

$$V_D = -\frac{\rho_{[]s} \cdot \overline{X}_{A[]s}}{2} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (6)$$

Relația (6) poate fi scrisă și sub altă formă, dacă se face apel la relația de definiție pentru gradul de transformare a componentului A, care are următoarea formă:

$$\eta_{A_{[]s}} = \frac{n^0_{A_{[]s}} - n_{A_{[]s}}}{n^0_{A_{[]s}}} \quad (7)$$

Dacă se trece de la număr de moli de component A la masa de A și exprimînd $m^0_{A_{[]s}}$ și $m_{A_{[]s}}$ prin intermediul concentrației componentului A, rezultă pentru $\eta_{A_{[]s}}$ relația:

$$\eta_{A_{[]s}} = 1 - \frac{m_{[]s} \cdot \overline{X}_{A_{[]s}}}{m^0_{[]s} \cdot \overline{X}^0_{A_{[]s}}} \quad (8)$$

Deoarece $X^0_{A_{[]s}} = \overline{X}_{A_{[]s}}$, $m^0_{[]s} = V^0_{[]s} \cdot \rho_{[]s}$, $m_{[]s} = V_{[]s} \cdot \rho_{[]s}$, iar $V^0_{[]s} = L^3$ și $V_{[]s} = l^3$, se obține:

$$\eta_{A_{[]s}} = 1 - \frac{l^3}{L^3} \quad (9)$$

Ținînd seama de relația (9), relația (6) devine:

$$V_D = \frac{\rho_{[]s} \cdot \overline{X}_{A[]s} \cdot L}{6(1-\eta)^{2/3}} \cdot \frac{d\eta}{dt} \quad (10)$$

Dacă granula conține numai component A, $\overline{X}_{A_{[]s}} = 1$ și rezultă:

$$V_D = \frac{\rho_A \cdot L}{6(1-\eta)^{2/3}} \cdot \frac{d\eta}{dt} \quad (11)$$

Cunoașterea valorilor experimentale pentru coeficientul individual de transfer de masă, în scopul verificării modelului matematic stabilit în lucrarea [1] și efectuarea unui studiu cinetic al procesului de dizolvare a unei granule cubice care sedimentează într-un lichid, presupune, într-o primă etapă, determinarea variației în timp a vitezei de sedimentare. Acest lucru a fost stabilit pe cale experimentală, prin utilizarea de granule cubice din clorură de potasiu și soluție de sulfat de amoniu.

Determinarea vitezei de sedimentare a granulelor cubice de KCl

Pentru efectuarea determinărilor experimentale privind viteza de sedimentare a KCl, s-a utilizat o instalație simplă [1], formată dintr-o coloană de sticlă închisă la un capăt și marcată la exterior cu cinci diviziuni, A, B, C, D, E. Granulele de clorură de potasiu sub formă cubică au fost realizate prin tăiere cu un cuțit cu lamă bine ascuțită a unor cristale mari de KCl, obținute dintr-o soluție suprasaturată de KCl, utilizînd o tehnică specială de creștere a cristalelor. Dimensiunile granulelor obținute după tăiere aveau valori cuprinse în intervalul 1—2,5 mm. Aceste granule au fost apoi selectate după mărime și s-au ales, pentru fiecare experiență, trei granule cu dimensiuni foarte apropiate. Granulele au fost uscate la etuvă, degresate în alcool etilic de puritate p.a. și apoi cîntărite la o balanță analitică.

În ceea ce privește soluția de sulfat de amoniu, experimental s-a lucrat cu soluție apoasă de sulfat de amoniu de concentrație $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}1;\ 0{,}2;\ 0{,}3$, care a fost preparată din sulfat de amoniu p.a. și apă distilată.

Temperatura a variat în limitele $T = 15$—$45°C$. În cursul unei experiențe, temperatura s-a menținut constantă la valoarea fixată.

După încălzirea soluției de sulfat de amoniu de o anumită concentrație pînă la valoarea dorită, aceasta s-a introdus în coloană. Imediat, cu o pensetă, s-a introdus o granulă de KCl. Cu un cronometru, s-a măsurat timpul de deplasare a granulei între diviziunile A—B și A—C și cu un alt cronometru, timpul de deplasare între diviziunile C—D și C—E. Pentru fiecare granulă, măsurătorile experimentale s-au făcut la fel. Întrucît pentru fiecare experiență s-au utilizat trei granule de KCl, în calculele următoare s-au luat în considerare datele referitoare la granula care a sedimentat fără rostogolire și fără să atingă pereții coloanei din sticlă.

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

DURATA DE DEPLASARE A GRANULELOR CUBICE DE KCl ÎNTRE DIVIZIUNILE *A—B*, *A—C*, *C—D* ŞI *C—E* ALE COLOANEI

$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	T, °C	t, s			
		A—B	*A—C*	*C—D*	*C—E*
0,10	15	3,10	7,50	3,35	6,05
	25	3,10	8,40	5,35	10,20
	35	2,20	5,60	2,40	4,15
	45	2,20	5,50	2,60	4,50
0,20	15	3,20	8,30	3,40	5,80
	25	2,50	6,20	2,70	4,50
	35	2,35	5,60	2,50	3,90
	45	2,40	6,30	2,55	4,60
0,30	15	3,50	8,60	3,70	6,30
	25	2,60	6,60	2,80	4,80
	35	2,50	6,00	2,75	4,30
	45	2,40	6,70	2,90	5,10

Pe baza datelor din acest tabel, s-au calculat vitezele de sedimentare pentru fiecare interval *A—B*, *B—C*, *C—D* şi *D—E*, cu relaţiile:

$$V_{01} = \frac{\Delta H_1}{\Delta t_1};\ V_{02} = \frac{\Delta H_2}{\Delta t_2};\ V_{03} = \frac{\Delta H_3}{\Delta t_3};\ V_{04} = \frac{\Delta H_4}{\Delta t_4} \tag{12}$$

în care:

ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3 şi ΔH_4 reprezintă distanţele între diviziunile *A—B*, *B—C*, *C—D* şi *D—E*;

Δt_1, Δt_2, Δt_3 şi Δt_4 — duratele de deplasare a granulei pe distanţele *A—B*, *B—C*, *C—D* şi *D—E*.

Rezultatele obţinute au fost reprezentate grafic în coordonate V_0—t, figurile 2—4.

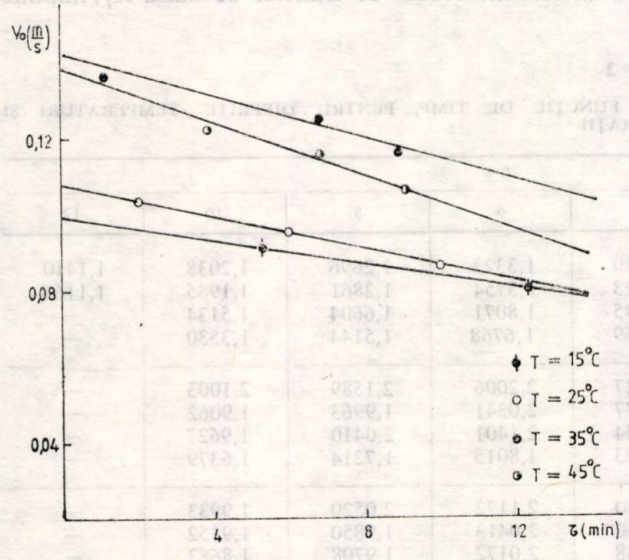


Fig. 2. Variaţia vitezei de sedimentare a granulelor de KCl, în funcţie de timp, la diferite temperaturi, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,10$.

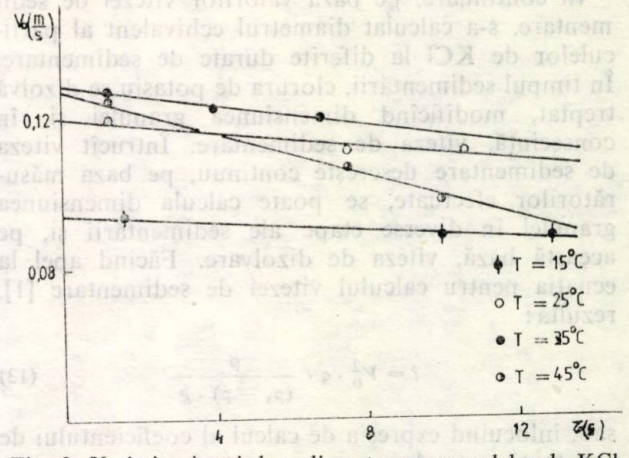


Fig. 3. Variaţia vitezei de sedimentare a granulelor de KCl, în funcţie de timp, la diferite temperaturi, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,20$.

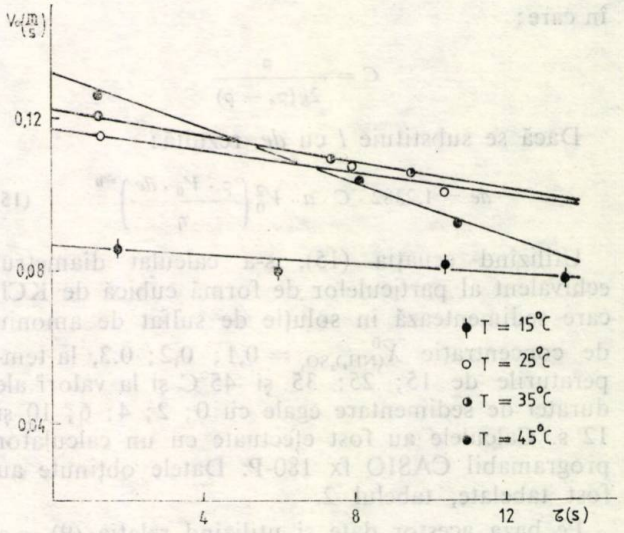


Fig. 4. Variaţia vitezei de sedimentare a granulelor de KCl, în funcţie de timp, la diferite temperaturi, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,30$.

Se constată că, pentru sistemul considerat pe intervalul de timp 0—12 s, viteza de sedimentare a granulelor scade liniar cu creşterea duratei de sedimentare. La aceeaşi durată de sedimentare, temperatura influenţează mai mult valoarea vitezei de sedimentare decît concentraţia iniţială a soluţiei de sulfat de amoniu, care influenţează puţin valoarea vitezei de sedimentare. Astfel, cu creşterea temperaturii, creşte viteza de sedimentare, iar cu creşterea concentraţiei, scade viteza de sedimentare, pentru aceeaşi valoare a duratei de sedimentare. Acest lucru este explicabil prin faptul că viteza de dizolvare a KCl este influenţată mai mult de temperatură decît de concentraţie, ca urmare a modificării solubilităţii şi a viscozităţii soluţiei iniţiale de sulfat de amoniu în domeniul de concentraţie, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,1—0,3$. De asemenea, se poate arăta că variaţia vitezei de sedimentare a KCl în timp este foarte mică la temperatura de 15°C şi mult mai mare la temperatura de 45°C.

În continuare, pe baza valorilor vitezei de sedimentare, s-a calculat diametrul echivalent al particulelor de KCl la diferite durate de sedimentare. În timpul sedimentării, clorura de potasiu se dizolvă treptat, modificînd dimensiunea granulei şi, în consecinţă, viteza de sedimentare. Întrucît viteza de sedimentare descreşte continuu, pe baza măsurătorilor efectuate, se poate calcula dimensiunea granulei în diverse etape ale sedimentării şi, pe această bază, viteza de dizolvare. Făcînd apel la ecuaţia pentru calculul vitezei de sedimentare [1], rezultă:

$$l = V_0^2 \cdot \varsigma \cdot \frac{\rho}{(\rho_s - \rho) \cdot g} \qquad (13)$$

sau, înlocuind expresia de calcul al coeficientului de rezistenţă, se obţine:

$$l = a \cdot C \cdot V_0^2 \left(\frac{\rho V_0 \cdot de}{\eta} \right)^{-n} \qquad (14)$$

în care:

$$C = \frac{\rho}{2g(\rho_s - \rho)}$$

Dacă se substituie l cu de, rezultă:

$$de = 1{,}2382 \cdot C \cdot a \cdot V_0^2 \left(\frac{\rho \cdot V_0 \cdot de}{\eta} \right)^{-n} \qquad (15)$$

Utilizînd ecuaţia (15), s-a calculat diametrul echivalent al particulelor de formă cubică de KCl, care sedimentează în soluţie de sulfat de amoniu de concentraţie $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}1$; 0,2; 0,3, la temperaturile de 15; 25; 35 şi 45°C şi la valori ale duratei de sedimentare egale cu 0; 2; 4; 6; 10 şi 12 s. Calculele au fost efectuate cu un calculator programabil CASIO fx 180-P. Datele obţinute au fost tabelate, tabelul 2.

Pe baza acestor date şi utilizînd relaţia (9), s-a calculat gradul de transformare pentru procesul de dizolvare a granulelor cubice de KCl, care sedimentează în soluţie de sulfat de amoniu. Rezultatele obţinute sînt redate în figurile 5—7.

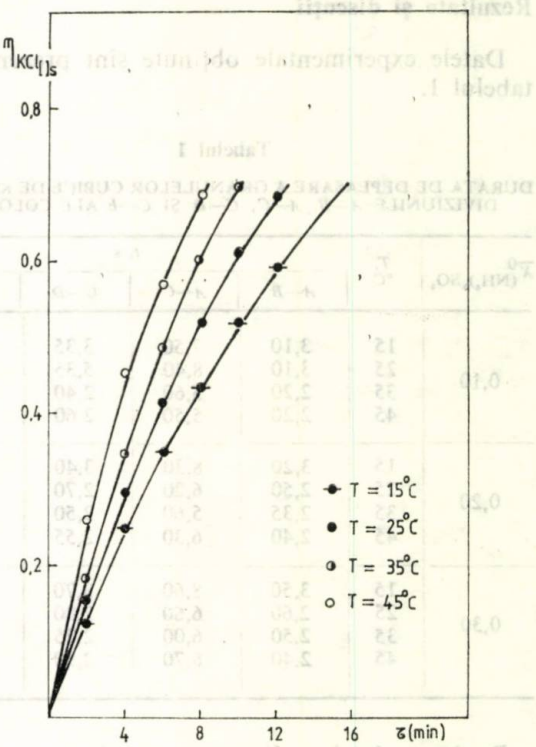


Fig. 5. Dependenţa $\eta - t$, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}10$.

Datele din aceste figuri au stat la baza determinării valorilor vitezei de dizolvare în sistemul specificat mai sus.

În tabelul 3, sînt prezentate datele privind viteza de dizolvare, obţinute prin intermediul relaţiei (11). Aceste date arată că viteza de dizolvare a granulelor cubice de KCl în soluţie de sulfat de amoniu scade în timp, însă scăderea este mică, lucru care indică faptul că pînă la $t = 10$ s, viteza de dizolvare este practic constantă în timp.

Verificarea modelului matematic

Verificarea modelului matematic stabilit pe baze teoretice, respectiv a ecuaţiei pentru calculul coeficientului individual de transfer de masă K_l, impune

Tabelul 2

DIAMETRUL ECHIVALENT AL GRANULEI DE KCl, mm, ÎN FUNCŢIE DE TIMP, PENTRU DIFERITE TEMPERATURI ŞI CONCENTRAŢII

$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	T, °C	t, s						
		0	2	4	6	8	10	12
0,10	15	1,5372	1,4710	1,3980	1,3323	1,2696	1,2038	1,1410
	25	1,6428	1,5528	1,4623	1,3754	1,2861	1,1985	1,1167
	35	2,2587	2,1109	1,9595	1,8071	1,6604	1,5134	—
	45	2,2207	2,0094	1,8169	1,6768	1,5144	1,3530	—
0,20	15	2,4114	2,3482	2,2827	2,2006	2,1589	2,1003	—
	25	2,2318	2,1645	2,0977	2,0341	1,9963	1,9062	—
	35	2,3886	2,3066	2,2204	2,1401	2,0410	1,9627	—
	45	2,0528	1,9719	1,8873	1,8015	1,7214	1,6379	—
0,30	15	2,2980	2,2373	2,1740	2,1172	2,0520	1,9933	—
	25	2,2420	2,1697	2,1010	2,0413	1,9850	1,9152	—
	35	2,2399	2,1668	2,0888	2,0172	1,9708	1,8682	—
	45	2,4351	2,3480	2,2673	2,1793	2,0950	2,0117	—

Tabelul 3

VARIAȚIA VITEZEI DE DIZOLVARE, ÎN FUNCȚIE DE TIMP, LA DIFERITE CONCENTRAȚII ALE SOLUȚIEI INIȚIALE DE SULFAT DE AMONIU

Nr. crt.	$\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$					
	0,10		0,20		0,30	
	t, s	V_D, kg/m³·s	t, s	V_D, kg/m³·s	t, s	V_D, kg/m³·s
1	1,625	0,03690	2,81	0,02671	4,20	0,02493
2	6,315	0,03262	8,28	0,02457	5,59	0,02489
3	10,450	0,03227	9,93	0,02338	7,06	0,02429

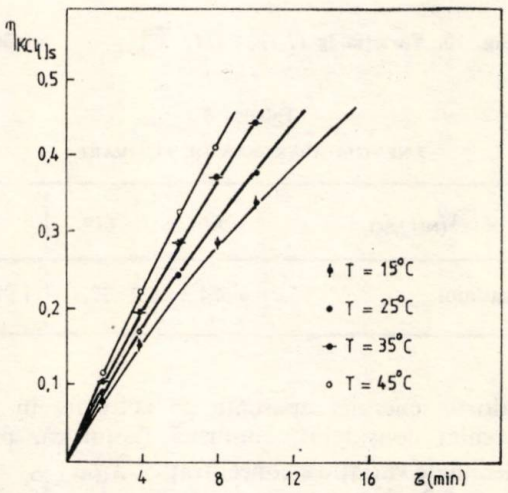


Fig. 6. Dependența $\eta - t$, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}20$.

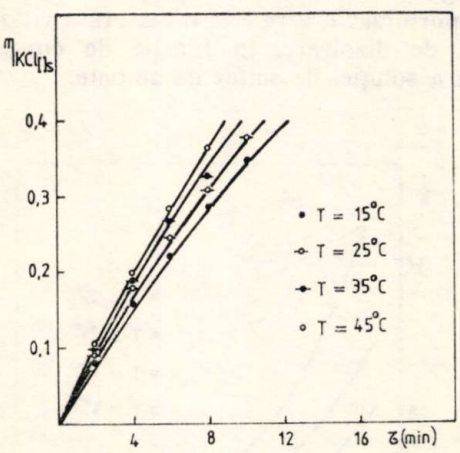


Fig. 7. Dependența $\eta - t$, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

compararea valorilor obținute prin calcul cu cele experimentale. Întrucît experimental s-a constatat că toate granulele de clorură de potasiu au sedimentat în domeniul intermediar, pentru calculul valorilor teoretice ale coeficientului individual de transfer de masă K_l, s-a utilizat ecuația stabilită în [1].

Valorile experimentale ale coeficientului K_l s-au determinat pe baza relației (1). Deoarece viteza de dizolvare pînă la $t = 10$ s este practic constantă, la calculul coeficientului individual de transfer de masă s-a utilizat pentru cele trei concentrații ale soluției de sulfat de amoniu valoarea medie a vitezelor de dizolvare.

Tabelul 4

VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A ECUAȚIEI [1] PENTRU CALCULUL K_l

	$\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$		
	0,10	0,20	0,30
$V°$, m/s	0,0951	0,1133	0,1101
$10^4 \cdot K_l$ (exp.), m/s	3,2609	2,5806	2,9021
$10^4 \cdot K_l$ (calc.), m/s	3,3434	2,4993	2,1220

În tabelul 4, sînt prezentate valorile experimentale și teoretice medii, pentru coeficientul individual de transfer de masă, în cazul dizolvării granulelor de KCl de formă cubică, care se deplasează prin cădere liberă în soluție de sulfat de amoniu de concentrație inițială $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}1$; 0,2 și 0,3.

Datele din tabelul 4 demonstrează clar valabilitatea modelului matematic stabilit pentru calculul coeficientului K_l. Cunoscînd valorile teoretice ale coeficientului individual de transfer de masă, se poate calcula viteza de dizolvare numai prin determinarea vitezei de sedimentare, a densității, viscozității și a coeficientului de difuziune. Se consideră că ecuația pentru calculul coeficientului individual de transfer de masă ar putea fi utilizată și pentru alte sisteme, în condițiile folosirii substanței care se dizolvă sub formă de granule cubice.

Influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global de dizolvare

Studiul cineticii procesului de dizovare a granulelor cubice de KCl în soluție de sulfat de amoniu, la deplasarea acestora prin cădere liberă, a urmărit stabilirea influenței specifice a factorilor cinetici asupra vitezei de dizolvare a KCl. S-a cercetat experimental influența temperaturii și a concentrației inițiale a soluției de sulfat de amoniu asupra vitezei procesului global de dizolvare a KCl. În

acest scop, la scară de laborator, s-au efectuat experimentări descrise anterior.

Pentru caracterizarea evoluției procesului de dizolvare a KCl în soluție de sulfat de amoniu, în condițiile precizate, s-a ales gradul de transformare a clorurii de potasiu $\eta_{KCl[]s}$, datele experimentale obținute fiind prelucrate sub forma curbelor cinetice $\eta_{KCl[]s}$ (fig. 5—7).

Pentru stabilirea influenței temperaturii și a concentrației $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ asupra vitezei procesului global de dizolvare a KCl în condițiile specificate, s-a aplicat metoda secțiunilor orizontale [6]. Făcînd apel la ecuația Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-Ea/RT} \qquad (16)$$

prin intermediul reprezentărilor grafice din figurile 8—10, s-au determinat energiile aparente de activare a procesului global de dizolvare, care sînt date în tabelul 5.

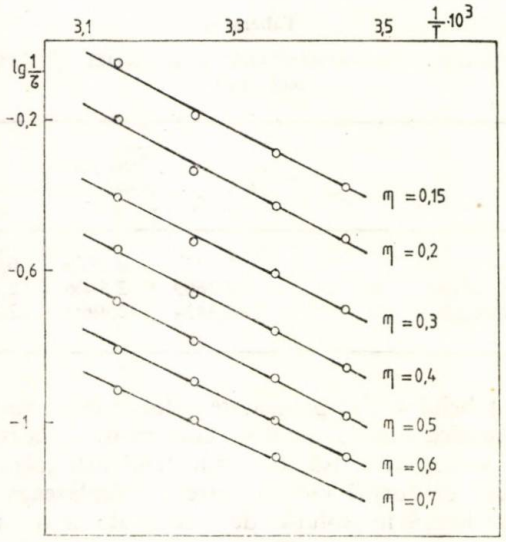


Fig. 8. Variația lg $(1/t) - 1/T$, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}10$.

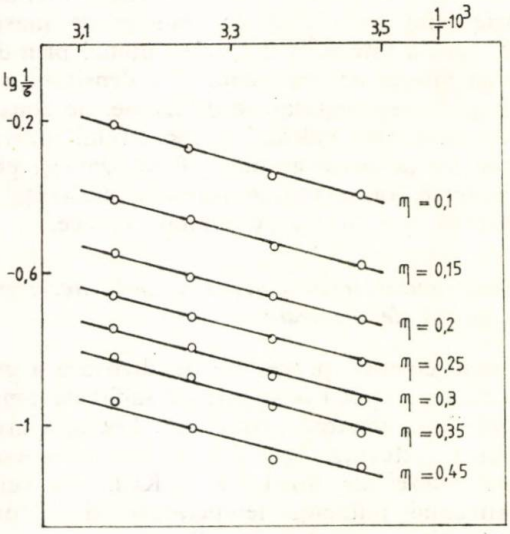


Fig. 9. Variația lg $(1/t) - 1/T$, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}20$.

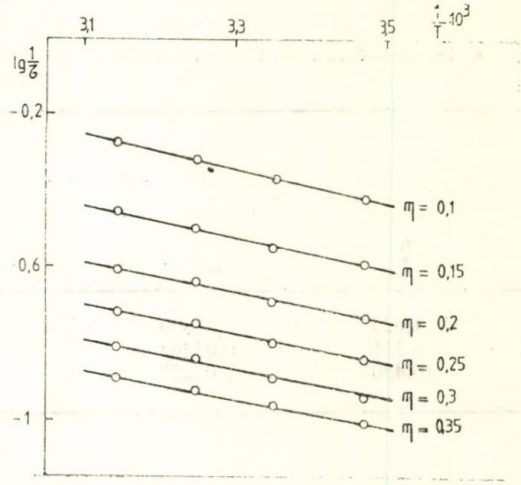


Fig. 10. Variația lg $(1/t) - 1/T$, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

Tabelul 5

ENERGIA APARENTĂ DE ACTIVARE

$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	0,10	0,20	0,30
E*a*, cal/mol	4 684,3	2 627,8	1 987,9

Valorile energiei aparente de activare, în cazul procesului considerat, confirmă faptul că, pentru domeniul de variație a concentrației, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ =0,1; 0,2 și 0,3 și a temperaturii $T = 15$; 25; 35 și 45°C, determinant de viteză este procesul elementar transfer KCl prin faza lichidă.

În figurile 11—13, este reprezentată grafic variația raportului l/t, care este o măsură a vitezei procesului de dizolvare, în funcție de concentrația inițială a soluției de sulfat de amoniu.

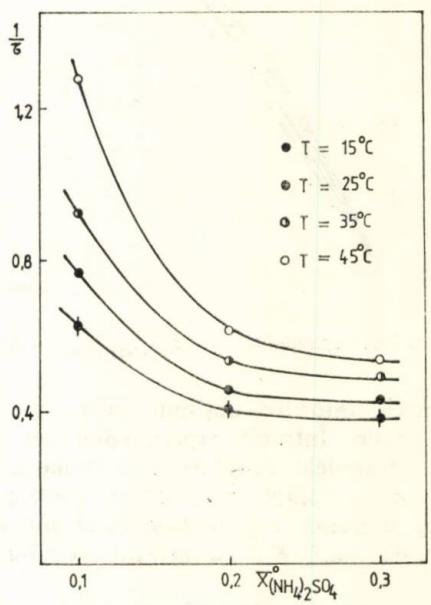


Fig. 11. Dependența $l/t - \overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, $\eta = 0{,}1$

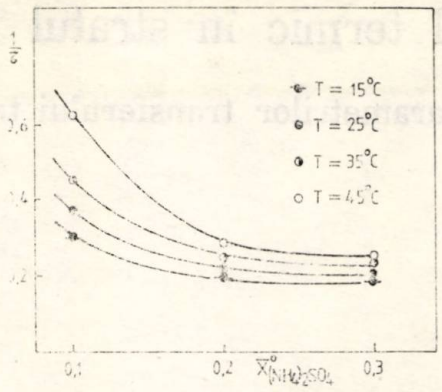


Fig. 12. Dependența $1/t - \overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, $\eta = 0{,}2$.

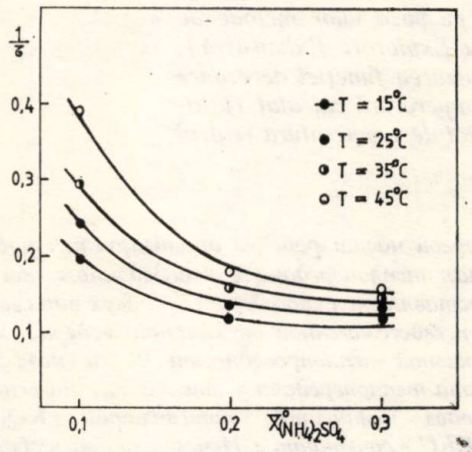


Fig. 13. Dependența $1/t - \overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, $\eta = 0{,}3$.

După cum se poate constata, viteza procesului global de dizolvare a KCl sub formă de granule cubice care sedimentează în soluție de sulfat de amoniu scade cu creșterea concentrației inițiale a soluției de sulfat de amoniu pentru orice valoare a mărimii $\eta_{KCl[]s}$ și a temperaturii sistemului. O variație a vitezei de dizolvare mai însemnată se constată la valori ale concentrației mai mici de 0,2, la concentrații mai mari, variația vitezei de dizolvare fiind foarte mică cu concentrația $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$.

De asemenea, se poate constata că temperatura influențează pozitiv viteza de dizolvare a KCl pentru orice valoare a lui $\eta_{KCl[]s}$ și $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$. Valoarea vitezei de dizolvare scade cu creșterea gradului de transformare a clorurii de potasiu.

Concluzii

S-a verificat experimental modelul matematic stabilit pentru dizolvarea granulelor cubice de KCl, care sedimentează într-o soluție de sulfat de amoniu.

Pe baza datelor experimentale, s-a studiat influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesul global de dizolvare. Valorile energiei aparente de activare indică faptul că, pe întreg domeniul de variație a parametrilor, procesul de dizolvare a clor rurii de potasiu sub forma granulelor cubice care sedimentează într-o soluție de sufat de amoniu, are ca determinant de viteză procesul elementa- de transfer de masă prin faza lichidă.

Notații și indici

ρ_s	— densitatea solidului, kg/m³
$\overline{X}_{A[]s}$	— fracția de masă a solutului în faza solidă
$V_{[]s}$	— volumul fazei solide, m³
l	— latura granulei la un moment dat, m
L	— latura inițială a granulei m
de	— diametrul echivalent al granulei, m
η, $\eta_{A[]s}$	— gradul de transformare al componentului A
$m_{[]s}$	— masa fazei solide, kg
$n_{A[]s}$	— numărul de moli de A din faza solidă
$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	— fracția de masă a sulfatului de amoniu din soluția inițială
g	— accelerația gravitațională, m/s²
V_0	— viteza de sedimentare a granulei, m/s
ρ, η	— densitatea, respectiv vîscozitatea dinamică a lichidului, kg/m³, N·s/m²
t, τ	— durata procesului, s
T	— temperatura, K
E_a	— energia aparentă de activare, cal/mol
$[l]$	— simbolul fazei
o	— inițial
s	— solid

Bibliografie

1. PETRESCU, S. și TUDOSE, R. Z. Rev. Chim. (București), 39 nr. 10, 1988, p. 876.
2. TUDOSE, R. Z. și PETRESCU, S. Memoriile secțiilor științifice ale Academiei R.S.R. seria IV. IX. nr. 1, 1989 (1986), p. 112.
3. PETRESCU, S. Teză de doctorat, I. P. Iași, 1987.
4. PASCAL, P., „Nouveau traité de chimie minérale", II, Masson et Cie, Paris, 1963.
5. MOLDOVAN, I. și CHIVU, G., „Tehnologia îngrășămintelor minerale", II, Ed. Tehnică, București, 1964.
6. CALISTRU, C. și LEONTE, C., „Tehnologia substanțelor anorganice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.

Intrat în redacție: 9.XI.1987

OCTAVIAN G. NEGRU

Transferul termic în stratul fix

I. Calculul parametrilor transferului termic radial

C.Z.: 66.015.24

Prima parte a lucrării analizează transferul termic radial în stratul fix şi prezintă un mod de calcul al celor doi parametri ai modelului pseudoomogen bidimensional: conductivitatea termică efectivă λ_e şi coeficientul de transfer termic la perete α_w, pe baza unor metode de optimizare neliniară (COMPLEX cuplată cu Explorare Exhaustivă). Programele de calcul elaborate permit minimizarea funcţiei de eroare care evaluează abaterea profilului radial de temperatură calculat (utilizînd parametrii λ_e şi α_w) faţă de profilul radial de temperatură real al stratului fix.

The first section of this paper analyses the radial heat transfer in a fixed bed and presents a calculation method for the two parameters of the bidimensional pseudohomogeneous model: effective thermal conductivity λ_e and wall heat transfer coefficient α_w, starting from non-linear optimizing methods (COMPLEX coupled with Exhaustive Exploration). The developed calculation programmes allow the minimizing of the error function which estimates the deviation of the temperature radial profile (calculated by means of the α_e and λ_w parameters) versus the real temperature radial profile of the fixed bed.

В первой части работы анализируется радиальная теплопередача в неподвижном слое и представляется способ расчёта двух параметров псевдогомогенной двухмерной модели: эффективной теплопроводности α_e и коэффициента теплопередачи у стенки λ_w, на основе методов нелинейной оптимизации (КОМПЛЕКС в сочетании с Исчерпывающим обследованием). Разработанные программы расчёта позволяют свести к минимуму функцию ошибки, которая оценивает отклонение рассчитанного радиального профиля температуры (с использованием параметров λ_e и α_w) от реального радиального профиля температуры неподвижного слоя.

Un domeniu important al ingineriei chimice studiază procesele de transfer termic şi de masă care au loc în straturi fixe catalitice străbătute de fluide.

Întrucît foarte multe din reacţiile chimice ce se desfăşoară în aceste condiţii au un efect termic pronunţat, cunoaşterea profilului real de temperatură a stratului prezintă o importanţă deosebită pentru dimensionarea corectă a diametrului stratului de catalizator, a suprafeţei de transfer termic, stabilirea regimului optim de temperatură din punctul de vedere al randamentului sau al selectivităţii, precum şi evitarea dezactivării catalizatorului prin sinterizare, datorită unor supraîncălziri locale.

Cum transferul termic în stratul fix este un fenomen deosebit de complex, care însumează componente conductive, convective şi de radiaţie, studiul proprietăţilor de transfer termic ale stratului fix este efectuat, de cele mai multe ori, fără reacţie chimică, evitîndu-se astfel complicarea sistemului cu elemente care apar în urma acestor reacţii: schimbarea numărului de moli, modificarea proprietăţilor fizice ale fluidului, generarea sau absorbţia de căldură de-a lungul stratului.

Odată determinate principalele caracteristici termice ale stratului: conductivitatea termică efectivă şi coeficientul de transfer termic la perete, acestea sînt introduse în ecuaţia de bilanţ energetic al reactorului, prin rezolvarea căreia, simultan cu ecuaţia transferului de masă, se obţine profilul probabil al temperaturilor în strat.

În prezent, există un volum remarcabil de lucrări publicate în legătură cu acest subiect; totuşi, se poate afirma că unele aspecte sînt insuficient studiate, iar multe dintre relaţiile criteriale propuse sînt controversate sau au o valabilitate limitată la condiţiile de lucru pentru care au fost determinate.

Din acest motiv, continuă să prezinte interes lucrări experimentale şi teoretice care îşi propun o evaluare cantitativă cît mai exactă a transferului termic radial global sau a diferitelor componente ale acestuia.

Dr. ing. OCTAVIAN GEORGE NEGRU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

1. Modele matematice utilizate în studiul transferului termic prin stratul fix

Se disting două categorii principale de modele, şi anume: pseudo-omogene şi eterogene.

Modelele pseudoomogene consideră stratul fix în întregime (faza solidă plus faza fluidă) ca un mediu continuu, fiind inspirate din studiul transferului termic în cilindrul infinit omogen [1, 2].

După cum iau în considerare sau neglijează termenii referitori la dispersia pe direcţie axială/ radială sau variaţia temperaturii pe direcţie radială, se disting [3]:

a. Modelul unidimensional ideal, conform căruia se presupune că gradienţii de temperatură se produc numai în direcţie axială, iar temperatura stratului este uniformă într-o secţiune perpendiculară pe direcţia curgerii.

Schimbul de căldură cu peretele este caracterizat printr-un coeficient de transfer termic global, „h_w" (presupunîndu-se că întreaga rezistenţă faţă de acest transfer este concentrată în zona peretelui). Acest model prezintă o serie de dezavantaje evidente în cazul reacţiilor chimice puternic exoterme (sau endoterme), sau în cazul stratului fix de diametre mari.

Totuşi, este necesar a se menţiona că o mare parte a reactoarelor catalitice industriale în strat fix existente au fost dimensionate pe baza acestui model.

b. Modelul unidimensional cu amestecare axială este bazat pe influenţa fenomenului de amestecare axială prin introducerea, în ecuaţia diferenţială a modelului unidimensional ideal, a unui termen conţinînd parametrul: „conductivitatea termică efectivă pe direcţia axială".

În cazul reactoarelor industriale, operate, în general, la viteze mari ale fluidelor şi avînd, cel mai adesea, înălţimi mari ale stratului, comparativ cu diametrul acestora, efectul amestecării axiale este neglijabil.

c. Modelul bidimensional cu un parametru se bazează pe admiterea existenţei unor gradienţi de temperatură, atît pe direcţia axială, cît şi pe direcţia radială. Gradientul pe direcţia radială este determinat de un parametru reprezentînd conductivitatea termică medie pe întreaga secţiune a stratului (inclusiv zona din vecinătatea peretelui).

d. Modelul bidimensional cu doi parametri ia în considerare scăderea bruscă a valorii conductivităţii termice a stratului în zona adiacentă peretelui.

Pentru evidenţierea acestui fenomen, în ecuaţia modelului bidimensional se introduc doi parametri: conductivitatea termică efectivă (λ_e) şi coeficientul de transfer termic la perete (α_w). Acest model este, după părerea multor cercetători, cel mai evoluat din categoria modelelor pseudoomogene.

Modelele eterogene evaluează transferul termic radial prin fiecare dintre cele două faze prezente în sistem: fluidă şi solidă.

Necesitatea unor astfel de modele poate apărea mai pregnantă atunci cînd condiţiile din masa de fluid diferă, în mod semnificativ, de cele existente la suprafaţa particulelor, sau în interiorul acestora.

Cele mai cunoscute modele din această categorie sînt:

a. Modelul unidimensional, care se bazează pe luarea în consideraţie a gradienţilor interfaciali. În acest caz, ecuaţia modelului unidimensional pseudoomogen se completează cu un termen care descrie transferul termic dintre particulă şi fluid, determinat de diferenţa de temperatură dintre suprafaţa particulei şi fluid.

b. Modelul unidimensional, care include gradienţii interfaciali şi cei din interiorul particulei. Acest model este util, mai ales, în cazul reacţiilor chimice cu un efect termic puternic, în scopul determinării mai exacte a cantităţii produşilor de reacţie care rezultă în interiorul particulei de catalizator, avîndu-se în vedere diferenţele dintre vitezele de reacţie rezultate ca urmare a diferenţei de temperatură care există între suprafaţa şi interiorul particulei.

c. Modelul bidimensional cu doi parametri, în care apar două valori ale conductivităţii termice efective radiale (λ^f_{er} şi λ^s_{er}) pentru fiecare din cele două faze (fluidă şi solidă) şi, corespunzător, două valori ale coeficienţilor de transfer termic la perete (α^f_w şi α^s_w).

În acest caz, bilanţul termic este descris printr-o ecuaţie diferenţială pentru faza fluidă şi una, pentru faza solidă.

Cu toate că modelele eterogene prezintă o apropiere cantitativă mai mare faţă de fenomenele reale de transfer termic care au loc în strat, calculul diferiţilor parametri ai acestor modele pe baza unor relaţii criteriale semiempirice poate conduce la diferenţe importante între profilul radial de temperatură calculat şi cel determinat experimental în stratul fix.

Pe de altă parte, modelul pseudoomogen cu doi parametri, reprezentînd o simplificare a realităţii în cazul stratului fix, permite, în multe cazuri, un calcul suficient de precis al temperaturilor pe direcţia radială.

2. Calculul celor doi parametri ai modelului pseudoomogen bidimensional: conductivitatea termică efectivă, λ_e şi coeficientul de transfer termic la perete, α_w, prin utilizarea unor metode de optimizare neliniară

Ecuaţia bilanţului termic în coordonate cilindrice (simplificată prin neglijarea termenului corespunzător amestecării axiale) este, în acest caz:

$$G c_p \frac{\partial t}{\partial z} = \lambda_e \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) \qquad (1)$$

Condiţiile la limită, reprezentînd [4]: temperatura la intrarea în strat, simetria axială a temperaturii şi continuitatea fluxului termic în zona adiacentă suprafeţei interioare a peretelui (numită şi condiţie de genul III) sînt:

$$z = 0; \quad t = t_0$$

$$r = 0; \quad \frac{\partial t}{\partial r} = 0$$

$$r = R; \quad \alpha_w (t_w - t) = \lambda_e \frac{\partial t}{\partial r}$$

Pentru aceste condiţii, este posibilă o soluţie analitică de forma [5]:

$$\frac{t_w - t}{t_w - t_0} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 (x_n \rho) e^{-a x_n^2 z}}{x_n J_1 (x_n) [1 + (x_n/m)^2]} \quad (2)$$

unde:

$$a = \frac{\lambda_e}{G c_p R^2}$$

$$m = \frac{\alpha_w \cdot R}{\lambda_e} \text{ (criteriul Biot)}$$

Prin x_n sînt notate soluţiile succesive ale ecuaţiei transcedente:

$$x_n = m \frac{J_0 (x_n)}{J_1 (x_n)}$$

În practică, se obţine o precizie suficient de ridicată prin luarea în consideraţie a primelor trei soluţii ale ecuaţiei, efortul remarcabil de calcul necesitat de evaluarea printr-un proces iterativ a unui număr mai mare de soluţii nefiind justificat de sporul de precizie obţinut.

Însumarea termenilor seriei din partea dreaptă a relaţiei (2), pentru un punct avînd coordonatele „ρ" (coordonată adimensională pe direcţie radială) şi „z" (distanţa faţă de intrarea în strat) permite, în cazul cunoaşterii valorii parametrilor λ_e şi α_w, obţinerea valorii raportului $(t_w - t)/(t_w - t_0)$.

Din această valoare se poate determina temperatura, t, în punctul respectiv (pentru valori ale temperaturii peretelui, t_w, şi ale fluidului la intrarea în strat, t_0, cunoscute).

Relaţia (2) poate fi utilizată, însă, şi invers: pe baza unor temperaturi cunoscute (în unele puncte ale stratului fix) se pot determina valorile parametrilor λ_e şi α_w care verifică cel mai bine această relaţie.

Cum pot exista o infinitate de soluţii-pereche (λ_e şi α_w), criteriul pentru reţinerea uneia din soluţii îl poate constitui gradul maxim de apropiere a temperaturilor utilizate în calcul de temperaturile măsurate experimental în punctele respective.

În felul acesta, se poate formula, pe baza metodei celor mai mici pătrate a lui Gauss, expresia unei funcţii de eroare:

$$FOB = \sum_{i=1}^{P} (t_{(exp)_i} - t_{(c)_i})^2 \quad (3)$$

în care:

$t_{(exp)i}$ este temperatura măsurată experimental în punctul „i".

$t_{(c)i}$ — temperatura rezultată din calcul pentru punctul „i".

P — numărul de puncte „i" de pe raza stratului fix (avînd diferite coordonate radiale), aflate la aceeaşi înălţime „z" a stratului, în care s-au măsurat şi calculat temperaturile.

Prin minimizarea funcţiei de eroare (*FOB*) se obţine o pereche de valori ale parametrilor λ_e şi α_w (corespunzătoare minimului) pentru care profilul radial de temperatură calculat al stratului fix este cel mai apropiat de profilul de temperatură măsurat experimental.

Calculul este repetat pentru diferite înălţimi de strat şi debite de fluid (respectiv, diferite valori ale criteriului Re_p).

Pentru determinarea minimului funcţiei de eroare, în condiţiile variaţiei ambilor parametri, λ_e şi α_w, s-au utilizat mai multe tehnici de optimizare neliniară [6].

Datorită formei complexe a funcţiei, exprimată ca o serie cu număr infinit de termeni, şi caracterului implicit al parametrilor, s-au preferat metode de minimizare care nu necesită evaluarea derivatei funcţiei.

Rezultatele cele mai bune din punctul de vedere al timpului de localizare a minimului s-au obţinut prin aplicarea metodei „COMPLEX", combinată cu o cunoaştere preliminară a formei funcţiei obţinută printr-o explorare exhaustivă.

Metoda de optimizare „COMPLEX" este destul de recentă şi a fost concepută de J. M. Box, în 1965, prin modificarea algoritmului lui Nelder şi Mead (SIMPLEX dezvoltat).

Principiul metodei constă în calcularea funcţiei obiectiv (sau de eroare, în cazul de faţă) în colţurile unui poliedru cu „$N+1$" colţuri („N" fiind numărul variabilelor independente ale funcţiei) şi proiectarea colţului în care funcţia are valoarea maximă, prin centrul de greutate al celorlalte „N" colţuri la o anumită distanţă. Se formează astfel, din cele N colţuri şi punctul proiectat, un nou poliedru cu $N+1$ colţuri, în care se procedează la fel [8—10].

3. Descrierea programului de calcul

Programul pentru minimizarea funcţiei de eroare, *FOB*, a fost întocmit pe baza variantei COMPLEX îmbunătăţite de U m e d a şi I c h i k a w a [7].

Caracteristicile principale ale acestui program (scris în limbajul FORTRAN IV) sînt:

— utilizarea, drept poliedru, a unui triunghi, ţinînd cont de existenţa a două variabile λ_e şi α_w (care definesc şi axele de coordonate ale planului în care se află triunghiul);

— stabilirea coordonatelor celor trei colţuri ale primului triunghi pe baza informaţiilor furnizate de o explorare exhaustivă a domeniului de variaţie a funcţiei de eroare;

— folosirea unui coeficient de reflecţie (GAMA) avînd valoarea 1,62 [7] pentru proiectarea colţului în care funcţia de eroare este maximă, iar pentru restrîngerea lungimii de reflecţie (în cazul în care valoarea funcţiei în punctul reflectat este mai mare decît în colţul iniţial) a valorii 0,61803 (aşa-numita „secţiune de aur");

— crearea de restricţii artificiale pentru evitarea ajungerii în domeniul negativ al axelor de coordonate;

— utilizarea criteriilor simultane de stop ale lui Himmelblau (în varianta variaţiei absolute) [10]:

$$f(x^{k+1}) - f(x^k) < \varepsilon_1 \quad (4)$$

$$x^{k+1} - x^k < \varepsilon_2 \quad (5)$$

Descrierea detaliată a programului este prezentată în [6], iar schema de calcul apare în figura 1.

Programul principal se bazează pe utilizarea următoarelor subrutine, concepute astfel încît să poată fi utilizate şi în programe de calcul bazate pe alte metode de minimizare a funcţiei de eroare (de exemplu: explorarea exhaustivă):

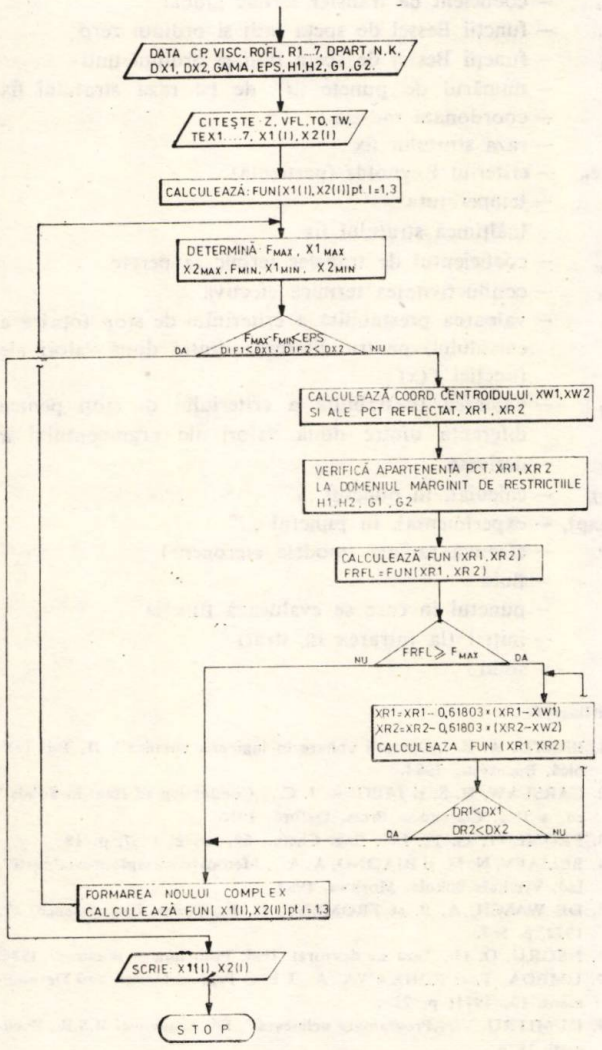


Fig. 1. Schema de calcul a programului COMPLEX utilizat pentru determinarea parametrilor λ_e şi α_w prin minimizarea funcţiei de eroare *FOB*:

CP — căldura masică a aerului; ***DIF1***, ***DIF2*** — valorile absolute ale diferenţelor dintre coordonatele punctelor COMPLEX corespunzătoare lui **FMAX** şi **FMIN**; ***DPART*** — diametrul particulei; ***DR1***, ***DR2*** — valori prestabilite ale diferenţelor dintre coordonatele centrului de greutate şi ale punctului reflectat; ***DX1***, ***DX2*** — diferenţa dintre coordonatele punctelor COMPLEX (corespunzătoare valorilor maxime şi minime ale funcţiei de eroare) pentru care calculul se opreşte; ***EPS*** — diferenţa dintre valorile maxime şi minime ale funcţiei de eroare la care se opreşte calculul; ***FMAX*** — funcţia de eroare cu valoarea maximă; ***FMIN*** — funcţia de eroare cu valoarea minimă; ***FRFL*** — funcţia de eroare în punctul reflectat; ***GAMA*** — coeficient de proiecţie a punctului în care funcţia de eroare este maximă; ***G1*** — restricţie minimă pentru ALFA ($\equiv \alpha_w$); ***G2*** — restricţie minimă pentru COND ($\equiv \lambda_e$); ***H1*** — restricţie maximă pentru ALFA; ***H2*** — restricţie maximă pentru COND; ***K*** — numărul colţurilor poligonului ce formează COMPLEX-ul ($K = 3$); ***N*** — numărul variabilelor ($N = 2$); ***ROFL*** — greutatea specifică a aerului; ***TEX1*** ... 7 — temperaturile determinate experimental în stratul fix ($P = 7$); ***TO*** — temperatura aerului la intrarea în stratul fix; ***TW*** — temperatura peretelui; ***VFL*** — debitul volumetric de aer; ***VISC*** — viscozitatea aerului; ***Z*** — înălţimea stratului fix; ***X1(I)*** coordonatele punctelor *I* pe direcţia ALFA ($\equiv \alpha_w$); ***X2(I)*** — coordonatele punctelor *I* pe direcţia COND ($\equiv \lambda_e$); ***XR1***, ***XR2*** — coordonatele punctului reflectat; ***XW1***, ***XW2*** — coordonatele centrului de greutate al punctelor COMPLEX în care funcţia de eroare este mai mică decît FMAX; ***I*** — indice ce caracterizează colţurile triunghiului ($I = 1 \div 3$).

— *TRANS*, prin care sînt calculate primele trei soluţii ale ecuaţiei transcedente: $x_n = \dfrac{J_0(x_n)}{J_1(x_n)}$ printr-un procedeu iterativ cu pas variabil;

— *DETFOB*, care calculează valoarea funcţiei de eroare, *FOB*, pentru 7 puncte aflate într-un plan perpendicular pe coordonata axială a stratului, la înălţimea *Z* (reprezentînd temperaturile din axa stratului şi de pe 6 cercuri concentrice cu aceasta aflate în acelaşi plan);

— *BESJ* pentru calculul funcţiilor Bessel de speţa întîi şi ordinul zero (J_0) sau unu (J_1).

Datele necesare pentru începerea iteraţiilor sînt: proprietăţile fizice ale gazului care străbate stratul fix (căldura masică, viscozitatea, densitatea), diametrul particulei de catalizator, valorile limitelor (inferioare şi superioare) pe axele de coordonate care delimitează planul în care se efectuează explorarea, precum şi condiţiile de oprire a calculului.

Condiţiile de oprire a calculului reprezintă, de fapt, precizia cu care se evaluează cei doi parametri (λ_e şi α_w).

Pentru aceasta, se calculează în cadrul fiecărui nou triunghi diferenţa dintre valoarea maximă şi cea minimă a funcţiei de eroare, şi diferenţele dintre coordonatele (pe axele λ_e şi α_w) colţurile corespunzătoare celor două valori ale funcţiei. Cele trei diferenţe obţinute se compară cu condiţiile impuse de oprire a calculului (*EPS*, *DX*1, *DX*2), şi în momentul cînd scad sub valoarea acestor condiţii calculul se opreşte.

În programul de calcul sînt introduse, pentru fiecare set de date experimentale, temperaturile măsurate în axă şi în cele 6 cercuri concentrice axei stratului fix, amplasate într-un plan perpendicular pe axă, la înălţimea *Z* (necesare pentru evaluarea funcţiei de eroare), debitul volumetric de gaz care străbate stratul, temperatura aerului la intrarea în strat, t_0, şi temperatura peretelui, t_w, măsurate în timpul determinării respective.

Rezultatele calculelor sînt reprezentate de valorile coordonatelor (λ_e şi α_w) colţului triunghiului în care funcţia de eroare prezintă un minim absolut (la nivelul de precizie stabilit), spre deosebire de minimele locale, obţinute pentru fiecare COMPLEX (triunghi) anterior, pe parcursul iteraţiilor.

Prin introducerea parametrilor λ_e şi α_w în ecuaţia transferului termic radial (1), respectiv în soluţia analitică a acesteia (2), se ajunge la profilul radial de temperatură calculat cel mai apropiat de profilul radial determinat experimental.

Aplicînd programul de calcul la diferite înălţimi, *Z*, ale stratului şi pentru mai multe valori ale debitului de aer, se obţin seturi de perechi λ_e şi α_w care permit evidenţierea modului de variaţie a acestor parametri în funcţie de Re_p şi *Z*.

Calculele sînt destul de laborioase, în special, datorită necesităţii rezolvării repetate a ecuaţiei transcedente conţinînd funcţii Bessel, şi pentru reducerea timpului de calcul, domeniul de explorat este les pe baza unui program separat de explorare exhaustivă cu pas relativ mare. Acest program eva-

luează funcţia de eroare (*FOB*) în nodurile unei reţele arbitrare prin care este împărţit planul valorilor pozitive ale parametrilor λ_e şi α_w.

Reprezentarea grafică tridimensională a variaţiei funcţiei *FOB* (în coordonate λ_e, α_w, *FOB*) a arătat existenţa mai multor „văi" şi „dealuri" corespunzătoare valorilor diferitelor perechi de parametri λ_e şi α_w utilizate, ale căror axe intersectează axele de coordonate λ_e şi α_w sub unghiuri diferite.

De aceea, utilizarea unei metode de căutare a minimului de-a lungul axelor de coordonate, folosită anterior de alţi cercetători, trebuie privită cu o oarecare rezervă, datorită existenţei posibilităţilor de considerare a unui minim local drept minim absolut.

De altfel, pentru aprecierea eficienţei acestei metode de optimizare a fost elaborat şi un program de calcul, bazat pe metoda căutării succesive a minimului de-a lungul unei direcţii (întîlnită, în diferite variante, şi sub numele de căutare unidimensională [11], sau explorare ciclică pe axele de coordonate [8]).

Programul constă în explorarea domeniului prin variaţia uneia din variabilele λ_e şi α_w pînă la atingerea unui minim, timp în care cealaltă variabilă este menţinută constantă. Explorarea se reia apoi prin variaţia celeilalte variabile (prima fiind menţinută acum constantă) pînă la atingerea unui nou minim avînd o valoare absolută mai redusă decît cea a minimului anterior.

Criteriul de stop este reprezentat de valoarea minimă admisă a diferenţei dintre valorile funcţiei de eroare în două iteraţii succesive.

Analizîndu-se rezultatele obţinute prin aplicarea celor trei programe elaborate la o serie de date experimentale, s-a constatat că metoda COMPLEX cuplată cu explorarea exhaustivă permite o localizare mai precisă a minimului funcţiei de eroare şi necesită un timp de calcul mai redus, faţă de metoda căutării minimului de-a lungul unei direcţii.

În consecinţă, programele COMPLEX şi explorare exhaustivă au fost utilizate pentru studierea unor straturi fixe (formate din unii catalizatori industriali) şi calculul parametrilor λ_e şi α_w, pe baza profilelor radiale de temperatură ale acestor straturi, determinate experimental.

Rezultatele acestui studiu şi concluziile ce se pot trage pe baza lor prezintă interes pentru interpretarea fenomenelor de transfer termic radial în stratul fix şi vor constitui obiectul unui articol viitor.

Notaţii

c_p — căldura masică a fluidului la presiune constantă
FOB — funcţie de eroare
G — viteza masică a fluidului
h_w — coeficient de transfer termic global
J_0 — funcţii Bessel de speţa întîi şi ordinul zero
J_1 — funcţii Bessel de speţa întîi şi ordinul unu
P — numărul de puncte „i" de pe raza stratului fix
r — coordonata radială
R — raza stratului fix
Re_p — criteriul Reynolds (particulă)
t — temperatura
z — înălţimea stratului fix
α_w — coeficientul de transfer termic la perete
λ_e — conductivitatea termică efectivă
ε_1 — valoarea prestabilită a criteriului de stop (oprire a calculului) pentru diferenţa dintre două valori ale funcţiei $f(x)$
ε_2 — valoarea prestabilită a criteriului de stop pentru diferenţa dintre două valori ale argumentului x
∂ — derivata
$(c)_i$ — calculat, în punctul „i"
$(exp)_i$ — experimental, în punctul „i"
er — efectivă radială (modele eterogene)
f — fluid
k — punctul în care se evaluează funcţia
o — iniţial (la intrarea în strat)
s — solid

Bibliografie

1. BRATU, A. E., „Operaţii unitare în ingineria chimică", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
2. CARSLAW, H. S. şi JAEGER, J. C., „Conduction of Heat in Solids" ed. a II-a, Clarendon Press, Oxford, 1956.
3. FROMENT, G. F., Ind. Eng. Chem., **59**, nr. 2, 1967, p. 18.
4. BELIAEV, N. M. şi RIADNO, A. A., „Metodi teorii teploprovodnosti", Izd. Vysshaia Shkola, Moskwa, 1982.
5. DE WASCH, A. P. şi FROMENT, G. F., Chem. Eng. Science, **27**, 1972, p. 567.
6. NEGRU, O. G., Teză de doctorat, Inst. Politehnic — Bucureşti, 1986.
7. UMEDA, T. şi ICHIKAWA, A., I E C Process Design and Development, **10**, 1971, p. 229.
8. DUMITRU, V., „Programare neliniară", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1976.
9. MIHAIL, R., „Modelarea reactoarelor chimice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
10. WOINAROSCHY, A. şi colab., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
11. DANCEA, I., „Metode de optimizare", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1976.

Intrat în redacţie: 29.IV.1988

ION SILVESTRU ANCA
MIHAI LAZĂR

Amplasarea tridimensională a utilajelor prin interactivitate grafică

C.Z.: 66.02

Realizarea programului GIP3 permite amplasarea interactivă a utilajelor într-un spaţiu tehnologic tridimensional. Este prezentat algoritmul care stă la baza programului şi o aplicaţie care cuprinde amplasarea a 17 utilaje într-un spaţiu tehnologic paralelipipedic. Programul a fost implementat pe minisisteme de calcul din familia CORAL, compatibile cu PDP 11.

The implementation of the GIP 3 programme allows the interactive spacing of the equipment in a tridimensional technological area. The algorithm on which the programme is based and an application consisting in the spacing of 17 equipments in a technological parrallelepipedic area are presented. The programme has been implemented on CORAL calculation minisystems, compatible with PDP 11.

Осуществление программы GIP3 даёт возможность взаимоактивного расположения оборудования в трёхмерном технологическом пространстве. Приводится алгорифм, на котором основана программа и пример применения, включающий расположение 17-и аппаратов в технологическом пространстве формы параллелепипеда. Программа была применена на расчётных минисистемах из семьи CORAL, совместимых с PDP 11.

Realizarea unor programe specializate în asistarea diferitelor activităţi din proiectare constituie una din căile de utilizare eficientă a calculatorului în acest domeniu. Pornind de la biblioteci de programe generalizate, atît ca domenii de folosire, cît şi ca disponibilităţi hardware de implementare [1], a fost realizat, pentru minisisteme de calcul, programul denumit GIP3 (Grafică interactivă în proiectarea tridimensională) destinat amplasării interactive a utilajelor într-un spaţiu tehnologic tridimensional.

Din punctul de vedere al utilizatorului proiectant, GIP3 este un instrument de dialog cu calculatorul în problema amplasării într-un cadru spaţial cu dimensiuni comunicate interactiv, a unor obiecte geometrice cu formă regulată şi dimensiuni variabile. Aceste obiecte geometrice simulează, de exemplu, prin forma şi dimensiunile lor, utilaje independente, grupe funcţionale de utilaje sau instalaţii tehnologice.

GIP3 dă proiectantului posibilitatea să înceapă de la o amplasare preliminară furnizată de un program specific de optimizare [1], sau poate concepe direct interactiv o amplasare pentru o situaţie dată. În primul caz, GIP3 devine un mijloc pentru control şi, eventual, pentru modificări din motive neluate în considerare în programul primar de amplasare.

În ambele cazuri, GIP3 necesită ca date pentru prelucrare coordonatele x, y, z, ale centrelor obiectelor şi ale punctelor de rezemare a acestora, dimensiunile şi eventual unghiul de rotaţie în jurul propriilor axe verticale.

Obiectele tridimensionale sînt modelate prin muchii sau prin suprafeţe.

Pentru generalizarea utilizării, cît şi pentru unele avantaje specifice, GIP3 dă posibilitatea unor proiecţii variate cu sau fără interconectare: ortogonale, în perspectivă şi în axonometrie izometrică.

Deoarece timpul de răspuns al programelor de grafică interactivă în trei dimensiuni este o problemă stringentă, s-a încercat rezolvarea ei în GIP3 printr-o modularizare a unor funcţiuni cît mai detaliate, evitînd folosirea unor relaţii generale, care implică operaţii de calcul redundante. În plus, pentru reducerea timpului de răspuns, au fost utilizate unele din particularităţile de hardware ale echipamentelor.

Pentru unele completări în planul rezultat prin proiecţie, GIP3 dă posibilitatea folosirii componentei interactive din setul de programe GIP (Grafică interactivă în proiectare) [1], prin care se poate opera direct pe imaginea de pe ecran.

Algoritmul de rezolvare

În figura 1, este arătat algoritmul folosit în GIP3 pentru rezolvarea problemei amplasării tridimensionale.

În pasul *1* al acestui algoritm se precizează dimensiunile spaţiului tridimensional de amplasare (STA). Dimensiunile se exprimă în orice fel de unităţi de măsură, condiţia fiind păstrarea acestora pentru toate celelalte lungimi introduse interactiv.

Ing. ION SILVESTRU ANCA, Centrul de Calcul al Ministerului Industriei Chimice — Bucureşti.
Ing. MIHAI LAZĂR, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

În pasul *2* se citeşte fişierul 'FA3', care cuprinde informaţiile pentru amplasarea obiectelor în spaţiul tridimensional. Acest fişier poate fi vid (atunci cînd nu se pleacă de la o situaţie preliminară) sau poate fi încărcat cu informaţii depuse de un program de amplasare optimă, ori transferate din biblioteca ce păstrează situaţii de amplasare. Aceste operaţii nu sînt cuprinse în algoritmul prezentat în figura 1.

În pasul *3*, se indică proiecţia dorită pentru reprezentare şi parametrii ei specifici. Astfel, dacă se alege proiecţia ortogonală, trebuie indicată vederea (frontală, de sus, sau laterală); dacă se alege proiecţia în perspectivă, trebuie indicat felul ei (centrală sau paralelă).

În cazul perspectivei centrale, se indică coordonatele punctului în care se află ochiul observatorului faţă de STA, unghiul planului de perspectivă cu planul orizontal *xoy* în sistemul cartezian de referinţă, tăieturile planului de perspectivă pe axe, iar în cazul perspectivei paralele se indică direcţia privirii (prin unghiurile azimut şi zenit), unghiul planului de perspectivă şi tăieturile lui pe axe.

Pentru reprezentarea axonometrică izometrică, se indică direcţia de proiecţie prin unghiurile azimut şi zenit.

Pasul *4* este format de analiza conţinutului fişierului 'FA3': dacă este vid, programul aşteaptă indicarea unor obiecte noi pentru amplasare (ramura *I*), iar dacă nu, se continuă cu etapele de proiecţie (ramura *II*).

În pasul *5*, se indică: codul obiectului ce urmează să fie amplasat în STA, coordonatele *x*, *y*, *z* ale centrului obiectului şi ale punctelor de rezemare în STA, dimensiunile obiectului (de exemplu, pentru paralelipiped: lungimea, lăţimea, înălţimea, pentru sferă: raza; pentru cilindru şi con: raza şi înălţimea).

Pasul *6* asigură introducerea obiectului de la pasul 5 în fişierul 'FA3'.

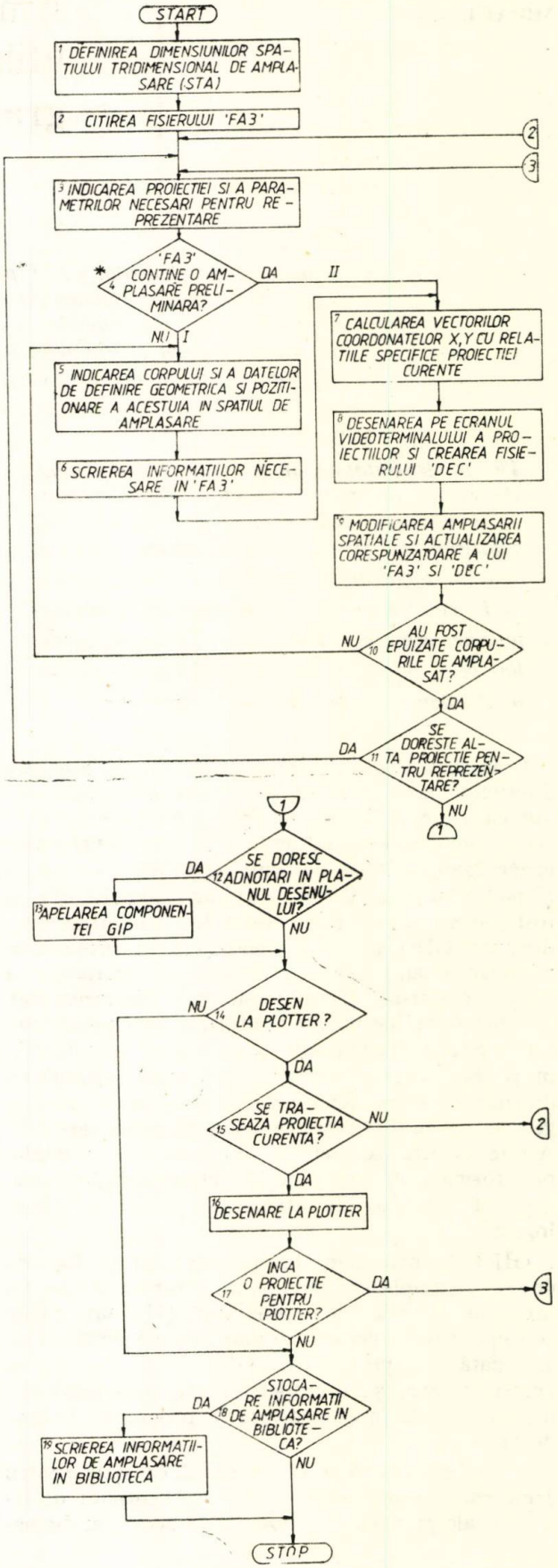
În pasul *7*, se calculează vectorii coordonatelor *x* şi *y* pentru modelul obiectului introdus prin ramura *I* sau, pe rînd, pentru toate obiectele din 'FA3' (ramura *II*). Calculul se efectuează cu relaţiile specifice proiecţiei alese la pasul 3.

În pasul *8* se reprezintă proiecţiile obiectelor pe ecranul videoterminalului şi se realizează fişierul 'DEC' care este imaginea reproductibilă a proiecţiei curente şi care va fi folosit într-un pas ulterior.

În pasul *9* se face posibilă modificarea amplasării tridimensionale realizate. Aceste modificări se efectuează numai în proiecţiile ortogonale, care definesc implicit a treia coordonată. Sînt actualizate corespunzător fişierele 'FA3' şi 'DEC'.

În următorii trei paşi, se dă posibilitatea utilizatorului să ia decizii referitoare la epuizarea obiectelor de amplasat în STA reprezentat în proiecţia curentă (pasul *10*), la alegerea unei alte proiecţii pentru reprezentare (pasul *11*) şi la eventuale completări în planul desenului (pasul *12*).

În pasul *13* se apelează componenta setului GIP, prin care se tratează STA proiectat ca un desen bidimensional, folosind fişierul 'DEC' realizat în pasul *8*.



* Decizie luată de program. Celelalte decizii sînt luate de utilizator.

Fig. 1. Algoritm de rezolvare interactivă a problemei amplasării.

În pașii *14*, *15*, *17* se dă posibilitatea utilizatorului să decidă asupra reprezentării la plotter a uneia sau mai multor proiecții ale STA.

În pasul *16* se trasează la plotter proiecția curentă.

Prin pașii *18* și *19* se dă posibilitatea stocării în bibliotecă a situației de amplasare. Aceasta nu înseamnă și stocarea desenelor proiecțiilor, care este o funcție a componentei GIP și se poate realiza în pasul *13*.

Aplicație

Într-un spațiu de $500 \times 500 \times 300$ unități de lungime, este prezentată amplasarea a 17 utilaje simulate geometric prin obiecte de formă regulată. În tabelul 1, sînt descrise cele 17 obiecte prin elementele furnizate programului GIP3 pentru amplasarea lor în STA definit anterior.

Aceste descrieri precum și parametrii proiecțiilor sînt stabiliți față de STA definit în sistemul de referință ca în figura 2.

Cele 17 obiecte au fost poziționate interactiv folosindu-se ramura *I* a algoritmului GIP3. Pentru cercetarea amplasării rezultate au fost efectuate prin GIP3 mai multe proiecții, dintre care au fost reprezentate la plotter cele simbolizate în figura 2 prin săgeți și descrise în tabelul 2.

Perspectiva paralelă ascendentă (fig. 5) arată flancul drept al STA, iar perspectiva centrală ascendentă pe plan frontal (fig. 6) dezvoltă imaginea despre STA cu toate deformările caracteristice acestei reprezentări. O perspectivă centrală pe plan orizontal este reprezentată în figura 4.

Se observă față de proiecția ortogonală în vedere de sus (fig. 3), că proiecțiile în perspectivă sînt mai sugestive și dau un plus de informații necesare în studiul unor amplasări diferite.

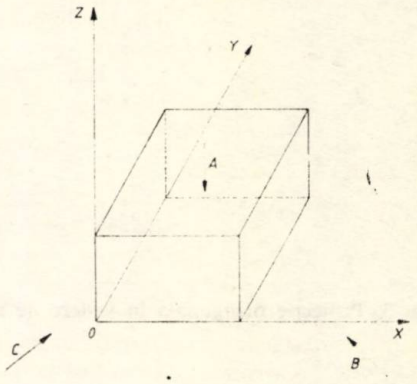


Fig. 2. Spațiul tridimensional de amplasare (STA) în sistemul de referință cartezian.

Tabelul 1

POZIȚIONAREA ȘI DIMENSIUNILE OBIECTELOR DIN SPAȚIUL TRIDIMENSIONAL DE AMPLASARE (STA)

Număr de referință	Obiect	Coordonatele centrului, x,y,z	Dimensiuni
1	Cilindru	50, 50, 125	$R = 12$, $H = 250$
2	Cilindru	175, 50, 40	$R = 25$, $H = 80$
3	Paralelipiped	125, 125, 20	$L = 200$, $l = 37$, $H = 40$
4	Hiperboloid	75, 275, 150	$a = 20$, $b = 20$, $c = 50$
5	Hiperboloid	75, 425, 150	$a = 20$, $b = 20$, $c = 50$
6	Sferă	200, 470, 30	$R = 30$
7	Sferă	270, 470, 30	$R = 30$
8	Paralelipiped	425, 350, 75	$L = 75$, $l = 75$, $H = 25$
9	Cilindru	425, 425, 125	$R = 15$, $H = 50$
10	Cilindru	450, 125, 80	$R = 12$, $H = 50$
11	Trunchi de con	450, 50, 25	$R = 25$, $H = 50$
12	Trunchi de piramidă	450, 200, 25	$L = 35$, $H = 50$
13	Paralelipiped	300, 100, 20	$L = 37$, $l = 120$, $H = 40$
14	Paralelipiped	350, 200, 12.5	$L = 25$, $l = 75$, $H = 25$
15	Paralelipiped	300, 300, 5	$L = 80$, $l = 100$, $H = 10$
16	Trunchi de con	275, 300, 50	$R = 15$, $H = 50$
17	Cilindru	325, 275, 100	$R = 15$, $H = 50$

Tabelul 2

PROIECȚII REALIZATE PRIN GIP3 ȘI REPREZENTATE LA PLOTTER

Proiecția, simbol din figura 2	Parametrii proiecției				Figura în care este reprezentată proiecția
	coordonatele punctului de vedere, x, y, z	unghiurile (azimut, zenit) direcției privirii cu planul orizontal xoy, g.h.	înclinația planului de proiecție față de planul orizontal xoy, g.h.	tăieturile planului de proiecție pe axe	
Ortogonală în vedere de sus, *A*					3
Perspectivă centrală pe plan orizontal, *A*	250, 250, 1 900	—	0	1500	4
Perspectivă paralelă pe plan vertical, *B*	—	120, 120	90	800, −800	5
Perspectivă centrală pe plan frontal, *C*	−200, −600, 1 200	—	90	−300	6

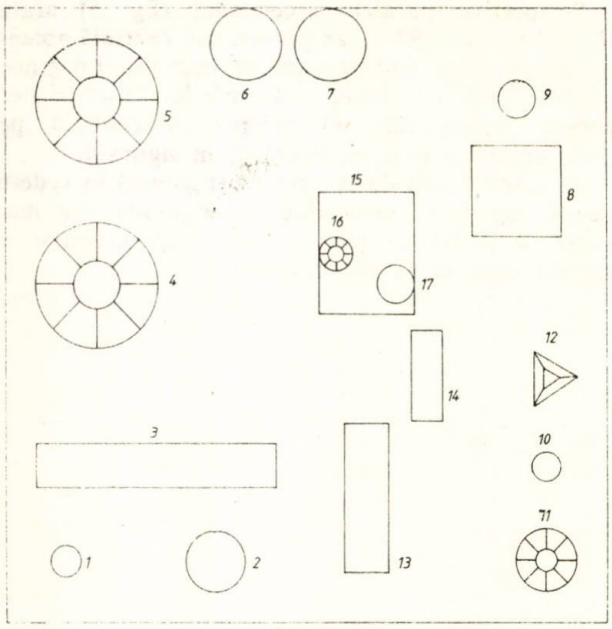


Fig. 3. Proiecţie ortogonală în vedere de sus.

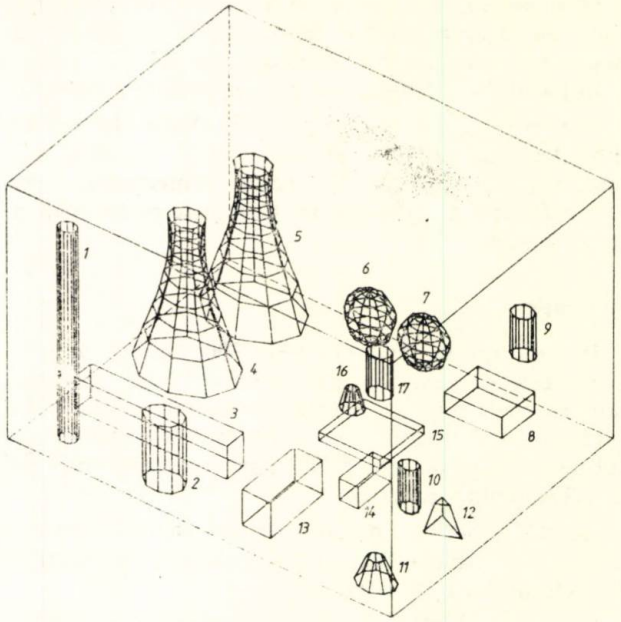


Fig. 5. Perspectivă paralelă ascendentă.

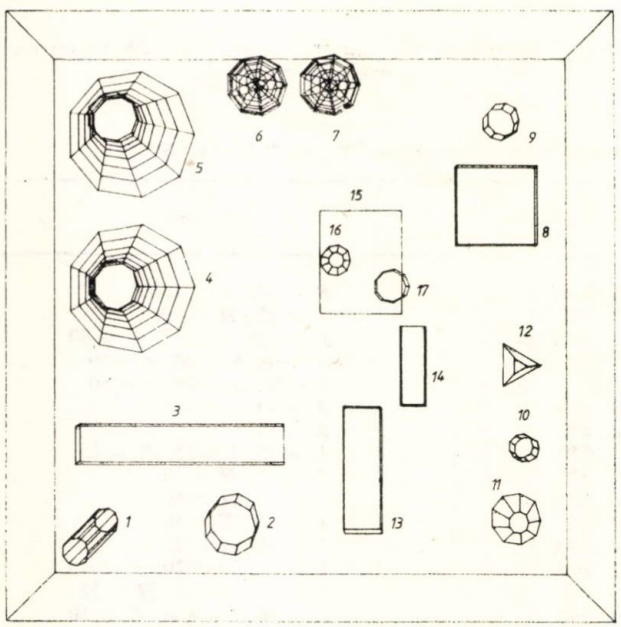


Fig. 4. Perspectivă centrală pe plan orizontal.

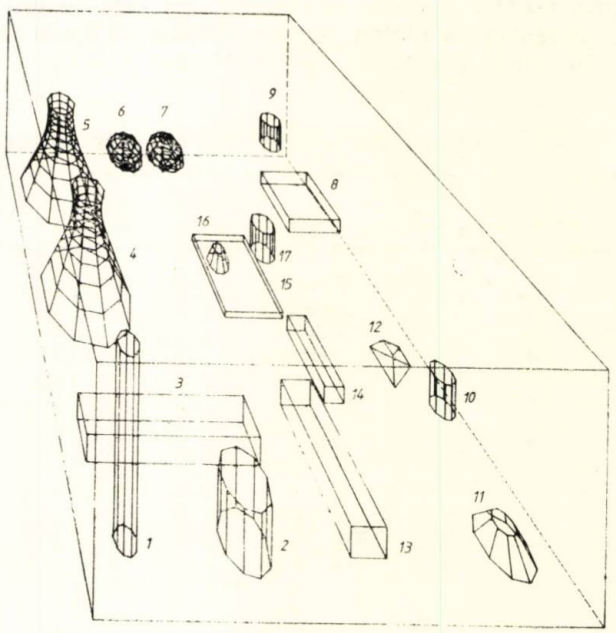


Fig. 6. Perspectivă centrală pe plan frontal.

Concluzii

Realizarea lui GIP3 a urmărit două obiective. Primul este acela de a pune la dispoziţia proiectantului un instrument practic în conceperea unor scheme de amplasare a utilajelor într-un spaţiu tridimensional. Al doilea obiectiv atins este acela de a da posibilitatea studierii pe cale grafică a unor situaţii de amplasare obţinute cu programe specifice de optimizare.

Analiza unor variante obţinute cu aceste programe este necesară frecvent, deoarece multitudinea restricţiilor de amplasare şi contrdicţiile dintre ele nu pot fi prevăzute totdeauna şi în totalitate.

Utilizarea programului poate fi făcută prin folosirea de obiecte tipizate păstrate în biblioteci specifice, eliminîndu-se astfel unele din informaţiile de poziţionare şi definire necesare în amplasare.

GIP3 nu face nici un fel de particularizare a naturii spaţiului şi obiectelor de amplasat. Deci, poate fi generalizat în orice domeniu cu această problematică.

Bibliografie

1. ANCA, I. S. şi LAZĂR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 4, 1988, p. 364
2. TĂNĂSESCU, A. şi SAVA, I., „Utilizarea calculatoarelor electronice în arhitectură şi perspectiva arhitecturală", Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1972.
3. MARINESCU, I, TĂNĂSESCU, A. şi CONSTANTINESCU. R. Desfăşurarea suprafeţelor asistată de calculator, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.

Intrat în redacţie: 14.X.1988

COSTEL SÂRBU
CONSTANTIN MĂRUŢOIU

Utilizarea entropiei informaţionale diferenţiale în cromatografia pe strat subţire

C.Z.: 543.544

Se defineşte şi se prezintă modul de evaluare a entropiei informaţionale diferenţiale, utilizată drept criteriu de performanţă în cromatografia pe strat subţire. Se demonstrează că entropia informaţională diferenţială constituie un criteriu obiectiv de caracterizare a separabilităţii unui amestec multicomponent, deşi ia în considerare numai centrele zonelor.

The evaluation of differential informational enthropy used as a performance criterion in the thin layer chromatography is defined and presented. The differential informational enthropy proves to be an objective criterion for the characterization of the dissociation capability of a multicomponent system, although only the centres of the zones are considered.

Дается определение и представляется способ оценки дифференциальной информационной энтропии, используемой как критерий эффективности тонкослойной хроматографии. Демонстрируется, что информационная дифференциальная энтропия является обьективным критерием разделяемости многокомпонентной смеси, хотя принимаются во внимание лишь центры зон.

Încă de la introducerea cromatografiei ca metodă de separare şi analiză a amestecurilor multicomponente, eforturi deosebite au fost făcute în direcţia optimizării procesului de separare. Cu toate acestea, optimizarea este realizată încă prin încercări experimentale, uneori foarte laborioase şi costisitoare, reuşita depinzînd în mare măsură de abilitatea şi experienţa cercetătorului. De multe ori, însă, interacţiunile complexe ale diferiţilor factori conduc la situaţii în care nici cei mai „experţi" nu pot să sesizeze care dintre factori este cel mai important pentru o separare optimă. Iată de ce, în ultimii ani, mai ales, s-au propus diferite metode matematice sau tehnici experimentale de optimizare a proceselor cromatografice [1—5].

O condiţie necesară, dar nu suficientă, pentru optimizarea cu succes a unei separări cromatografice o constituie găsirea unui criteriu obiectiv de apreciere cantitativă a calităţii unei cromatograme [5]. Printre numeroasele criterii de evaluare (caracterizare) a calităţii separării unui amestec multicomponent s-a propus şi cantitatea de informaţie, aşa cum a fost definită de Shannon [7].

Souto şi De Valesi [8] au aplicat pentru prima dată teoria informaţiei în cromatografia pe strat subţire, pentru a compara 11 sisteme de solvenţi privind separarea şi identificarea a 35 antibiotice. Massart şi De Clercq [9—12] au evaluat o serie de sisteme de solvenţi pentru rezolvarea unor probleme de identificare prin calcularea cantităţii de informaţie într-un mod asemănător cu Sauto şi De Valesi, folosind însă grupuri de 0,1 şi 0,05 unităţi R_f.

Cantitatea de informaţie pentru fiecare sistem de solvenţi a fost calculată utilizînd ecuaţia (1):

$$I = -\sum_{k=1}^{m} \frac{r_k}{n} \log_2 \frac{r_k}{n} \qquad (1)$$

unde:

I este cantitatea de informaţie;
n — numărul de compuşi;
m — numărul de grupuri ($m \leqslant n$);
r_k — numărul de compuşi din grupul k ($1 \leqslant k \leqslant m$).

Compuşii au fost consideraţi în grupuri separate, dacă valorile R_f au diferit cu mai mult de 0,1 sau 0,05 unităţi R_f. Dacă, de exemplu, se presupune că substanţele ale căror valori, de data aceasta, hR_f, diferă prin 10 mm pot fi considerate ca separate; domeniul valorilor hR_f, corespunzător unei distanţe de migrare de 10 cm, poate fi împărţit în 10 grupuri (0—10, 11—20, ———, 91—100). Se poate observa, însă, uşor că un astfel de model simplificat conduce la situaţia în care compuşii cu valorile hR_f, de exemplu, 10 şi 11 sînt consideraţi separaţi, ceea ce, de fapt, nu este adevărat.

În această lucrare s-a definit şi s-a calculat entropia informaţională diferenţială pentru 10 sisteme de solvenţi, recomandate pentru separarea benzodiazepinelor, comparativ cu alte criterii informaţionale propuse [13].

Dr. chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUŢOIU, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.

Entropia informațională diferențială

Pornind de la necesitatea unui criteriu obiectiv și simplu pentru aprecierea unei separări în cromatografia pe strat subțire, G o c a n și colaboratorii [14] au propus drept criteriu de performanță abaterea medie pătratică a mediei de selecție, s_m, care s-a calculat după o expresie asemănătoare cu cea din statistică:

$$s_m = \sqrt{\sum_{i=1}^{n-1} \frac{(\Delta R_f - \Delta R_{f_i})^2}{(n-1)(n-2)}} \qquad (2)$$

unde:

$\Delta R_{f_i} = R_{f_{i+1}} - R_{f_i}$ reprezintă valoarea intervalelor experimentale;

$\Delta R_f = \frac{100}{n-1}$ — valoarea intervalului teoretic;

n — numărul compușilor din amestec.

Autorii au demonstrat că o separare va fi cu atît mai bună cu cît valoarea s_m va fi mai mică.

Se cunoaște, pe de altă parte, din teoria matematică a informației [2], că pentru o distribuție normală, N (m, σ), valoarea entropiei informaționale este dată de următoarea expresie:

$$H_{(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \log \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \right] dx =$$

$$= \log (\sigma\sqrt{2\pi e}) \qquad (3)$$

Dacă se va lua în considerare întreaga distanță de migrare, adică $n+1$ intervale, pentru a se aprecia distribuția componenților pe întreaga distanță, și se va estima abaterea-standard care va fi introdusă în relația (3), se va obține un nou criteriu informațional mai sensibil la variațiile valorilor R_f sau hR_f, comparativ cu cantitatea de informație.

Abaterea-standard se va calcula după relația:

$$s = \sqrt{\sum_{i=0}^{n+1} \frac{(\Delta h\overline{R}_f - \Delta hR_{f_i})^2}{n}} \qquad (4)$$

unde $\Delta hR_{f_i} = hR_{f_{i+1}} - hR_{f_i}$, — pentru $i = 0$ se obține $hR_{f_0} = 0$, adică poziția startului, iar pentru $i = n+1$ se obține poziția frontului, adică $hR_{f_{n+1}} = 100$, dacă distanțade migrare este 10 cm, — $\Delta\overline{hR_f}$ reprezintă valoarea medie a intervalelor experimentale și se va calcula după relația:

$$\Delta h\overline{R}_f = \frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta hR_{f_i}}{n+1} \qquad (5)$$

unde n reprezintă numărul de componenți din amestec.

Partea experimentală

Pentru separarea compușilor indicați în tabelul 1 s-au folosit plăci gata preparate pe bază de silicagel R și fluorogermanat de magneziu, activat cu mangan, drept luminofor [15], cu grosimea stratului de 0,25 mm. Developările s-au efectuat în cameră N nesaturată, prin tehnica ascendentă, folosind pentru pipetare soluții în cloroform (1 mg/ml) din fiecare compus sau din amestecul lor. Ca fază mobilă s-au utilizat 10 sisteme de solvenți bi- și tricomponente, cele mai indicate în literatură [16]. După developare, pe o distanță de 10 cm, plăcile au fost uscate mai întîi într-un curent de aer și apoi în etuvă, la 100—120°C, după care au fost examinate în lumină ultravioletă cu ajutorul unei lămpi Camag. Benzodiazepinele studiate apar ca spoturi întunecate atît la 254, cît și la 366 nm. Sistemele folosite ca fază mobilă, precum și valorile hR_f obținute pentru compușii studiați sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE hR_f, s, H, I și IR_s^- OBȚINUTE PENTRU 10 SISTEME DE SOLVENȚI UTILIZATE PENTRU SEPARAREA UNOR 1,4-BENZODIAZEPINE

Nr. crt.	Sistemul de solvenți	hR_f				ΔhR_{f_i}	$\Delta h\overline{R}_f$	s	H (biți)	I (biți)	IR_s^- (biți)
		oxazepam	clordiazepoxid	nitrazepam	diazepam						
1	Cloroform:acetonă (5:3)	21	15	44	51	15, 6, 23, 7, 49		15,74	1,59	2,00	0,81
2	Benzen:acetonă (9:1)	12	10	19	35	10, 2, 7, 16, 65		22,95	1,75	1,50	0,52
3	Acetat de etil:eter de petrol:amoniac (9:3:2)	40	50	51	82	40, 10, 1, 31, 18		14,04	1,54	2,00	0,22
4	Cloroform: eter de petrol: eter etilic (15: 5: 2)	5	9	13	63	5, 4, 4, 50, 37		19,62	1,69	1,50	0,46
5	Toluen:acetonă:amoniac (5:5:0,1)	26	20	40	62	20, 6, 14, 22, 38	20	10,58	1,42	2,00	1,22
6	Cloroform:toluen:metanol (10:9:1)	9	10	19	75	9, 1, 9, 56, 25		19,61	1,69	1,5	0,12
7	Eter de petrol:cloroform:alcool etilic (2:2:0,1)	31	33	46	92	31, 2, 13, 46, 8		16,21	1,60	1,5	0,22
8	*n*-Propanol:cloroform:amoniac (9:9:2)	56	57	84	100	56. 1. 27. 16, 0		20,60	1,71	1,5	0,23
9	Benzen:*n*-propanol:amoniac (8:2:0,1)	50	51	54	90	50, 1, 3, 36, 10		19,52	1,68	1,5	0.07
10	Cloroform:benzen:alcool etilic (2:1:7)	25	27	30	57	25, 2, 3, 27, 43		15,59	1,59	1,3	0,41

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1, alături de valorile obţinute pentru abaterea standard, s, şi entropia informaţională diferenţială, H, s-au calculat şi cantitatea de informaţie, I, cu ajutorul relaţiei (1), precum şi produsul $I\bar{R}_s$, aşa cum s-a propus într-o lucrare anterioară [17], unde $\bar{R}_s$ reprezintă rezoluţia medie a spoturilor adiacente.

Din tabelul 1 şi figura 1 se observă uşor că pentru o serie de sisteme cantitatea de informaţie este aceeaşi, deşi calitatea separării este diferită. De exemplu, sistemul 1 furnizează aceeaşi cantitate de informaţie (2 biţi), ca şi sistemul 3, ceea ce nu reflectă realitatea, întrucît separarea realizată cu sistemul 1 este mai bună decît cea realizată cu sistemul 3. Asemenea neconcordanţe apar şi în cazul sistemelor 9 şi 10, care realizează practic aceeaşi separare, deşi nu furnizează aceeaşi cantitate de informaţie. Reiese astfel că acest criteriu bazat pe cantitatea de informaţie nu sesizează întotdeauna calitatea unei separări. Se observă, însă, cu uşurinţă, dacă se examinează valorile hR_f şi valorile abaterii-standard, s, şi ale entropiei diferenţiale, H, că pentru fiecare sistem există într-adevăr o corelaţie foarte bună între aceste mărimi şi calitatea separării. Valorile mai apropiate pentru entropia diferenţială, H, se datoresc operaţiei de logaritmare, care, după cum se cunoaşte, îngustează scara de valori. Se constată, de asemenea, că nu există un paralelism nici între valorile I sau H şi valorile $I\bar{R}_s$, aceasta din cauză că pentru produsul $I\bar{R}_s$ s-a calculat rezoluţia medie minimă, $\bar{R}_s$, care ţine cont de diametrul zonelor, celelalte criterii luînd în considerare numai centrele zonelor. Deoarece în literatura de specialitate sînt redate numai valorile R_f sau hR_f, este imposibil de a se calcula produsul $I\bar{R}_s$, în schimb, se poate calcula cu uşurinţă fie abaterea-standard, s, aşa cum a fost definită, fie entropia informaţională diferenţială, H, mărimi ce redau obiectiv calitatea unei separări.

Se menţionează, de asemenea, că pentru sistemul 5 (toluen:acetonă:amoniac, 5:5:0,1) care realizează cea mai bună separare, valorile obţinute pentru s, H, I şi $I\bar{R}_s$ concordă, deoarece pentru s şi H separarea va fi cu atît mai bună cu cît valoarea acestora va fi mai mică.

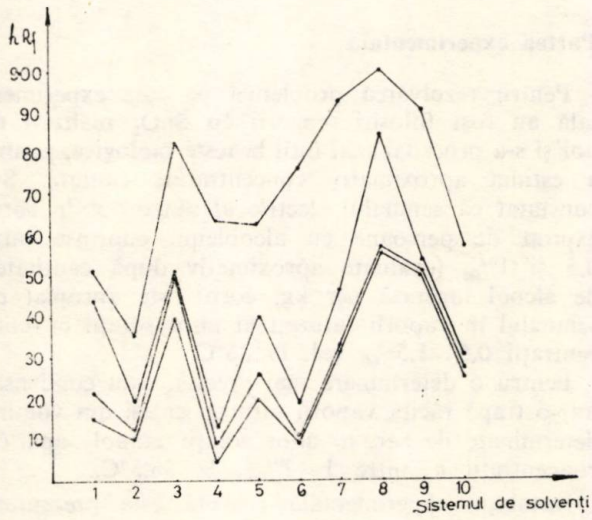


Fig. 1. Distribuţia valorilor hR_f în cele 10 sisteme de eluţie.

Concluzii

Entropia informaţională diferenţială, aşa cum s-a definit în această lucrare, constituie un criteriu obiectiv de evaluare a separabilităţii amestecurilor multicomponente în cromatografia pe strat subţire. Avîndu-se în vedere sensibilitatea mărimilor s şi H la modificarea valorilor hR_f, rezultă că acestea pot fi utilizate cu eficienţă la optimizarea fazei mobile.

Bibliografie

1. LITEANU, C. şi RÎCA, I., „Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis", Ellis Horwood, Chichester, 1980.
2. ECKSCHLAGER, K. şi STEPANEK, V., „Information Theory as Applied to Chemical Analysis", John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. GLAJCH, J. L., KIRKLAND, J. J. şi SNYDER, L. R., J. Chromatogr., **238**, 1982, p. 269.
4. BERRIDGE, J. C., J. Chromatogr., **244**, 1982, p. 1.
5. LITEANU, C. şi RÎCA, I., „Optimizarea proceselor analitice", Ed. Academiei, Bucureşti, 1985.
6. DEBETS, H. J. G., BLAJEMA, B. L. şi DOORNBOS, D. A., Anal. Chim. Acta, **151**, 1983, p. 131.
7. SHANNON, C. E., „The Mathematical Theory of Communication", Bell. Syst. Tech. J., **27**, 1948, p. 379.
8. SOUTO, J. şi De VALESI, A. G., J. Chromatogr., **46**, 1970, p. 274.
9. MASSART, D. L., J. Chromatogr., **79**, 1973, p. 157.
10. MASSART, D. L. şi De CLERCQ, H., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 1 988.
11. De CLERCQ, H. şi MASSART, D. L., J. Chromatogr., **93**, 1974, p. 243.
12. De CLERCQ, H. şi MASSART, D. L., J. Chromatogr., **115**, 1975, p. 1.
13. NAŞCU, H., SÂRBU, C., MORARU, ELENA şi HODIŞAN, T., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 6, 1982, p. 550.
14. GOCAN, S. şi MIHALI MARIA, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., XXVI, nr. 1, 1981, p. 18.
15. SÂRBU, C., HEGEDÜS, Zs. şi MĂRUŢOIU, C., Brevet R.S.R. nr. 76495, 1980.
16. CLIFFORD, J. M. şi SMYTH, W. F., The Analyst, **99**, 1974, p. 241.
17. HODIŞAN, T., SÂRBU, C. şi NAŞCU, H. Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 4, 1980, p. 383.

Intrat în redacţie: 1.IV.1988

RADU IONESCU
ANA VANCU
NICOLAE BÎRSAN
MANUELA MOTRONEA

Determinarea corespondenței dintre concentrația etanolului în soluții apoase și cea în vapori, cu ajutorul senzorilor cu SnO_2

C.Z.: 66 .7 :66.065.8

Lucrarea prezintă metodele experimentale folosite pentru a determina corespondența dintre concentrația unor soluții diluate de etanol în apă, în domeniul 0,2—2,0‰ vol. și concentrația de etanol în vaporii saturați ai acestor soluții, cu ajutorul senzorilor de vapori de alcool pe bază de oxid stanic semiconductor.

The paper deals with experimental methods used for the determination of the correspondence between the concentration of ethanol aqueous solutions, in the range of 0.2—2.0‰ vol and the ethanol concentration in the saturated vapours of these solutions, with the help of alcohol vapour sensors based on semiconducting tin dioxide.

Работа представляет экспериментальные методы, используемые для определения соответствия концентраций разбавленных водных растворов этанола в области 0,2—2,0 объёмных ‰ и концентраций этанола в насыщенных парах над этими растворами при помощи полупроводниковых сенсоров на основе двуокисда олова.

Au fost realizați senzori cu SnO_2 semiconductor destinați detectării și măsurării concentrației vaporilor de alcool etilic în aer, în particular în respirația oamenilor.

Pentru etalonarea senzorilor, trebuia realizat un gaz care să simuleze aerul expirat de o persoană cu alcoolemia cuprinsă între 0 și 2‰ (ml alcool/l sînge). Se știe că acest aer are temperatura corpului uman, este saturat în vapori de apă și are concentrații de alcool cuprinse între 0 și 400—450 p.p.m. Asemenea atmosfere se pot realiza introducînd și vaporizînd în incinte cu aer uscat, de volum cunoscut, termostatate la $36,5 \pm 1$°C, cantități antecalculate de apă și alcool etilic.

Un simulator mult mai simplu poate fi obținut, însă, cu ajutorul unor soluții diluate de alcool etilic în apă, la 36,5°C. Problema este de a se afla ce concentrații trebuie să aibă soluțiile, pentru ca la această temperatură și la presiune atmosferică normală în vaporii lor saturați concentrațiile de alcool să aibă valorile dorite, cuprinse între 0 și 450 p.p.m.

În literatură nu există date de echilibru lichid—vapori pentru amestecul etanol—apă în domeniul concentrațiilor atît de mici. Extrapolarea la zero a unor date din Landolt-Börnstein [1] au indicat faptul că în vapori, în apropiere de 36°C, concentrația alcoolului este de circa 10 ori mai mare decît în soluție.

Dr. fiz. RADU IONESCU, dr. fiz. ANA VANCU și fiz. NICOLAE BÂRSAN, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București. Fiz. MANUELA MOTRONEA, Școala generală — Albești.

Partea experimentală

Pentru rezolvarea problemei pe cale experimentală au fost folosiți senzorii cu SnO_2 realizați de noi și s-a procedat mai întîi la teste biologice, pentru a estima aproximativ concentrațiile căutate. S-a constatat că semnalul electric al senzorilor în aerul expirat de persoane cu alcoolemii cuprinse între 0,5 și 1‰ (evaluate aproximativ după cantitatea de alcool ingerată per kg. corp) este apropiat de semnalul în vaporii saturați ai unor soluții cu concentrații 0,5—1,5‰ vol. la 36°C.

Pentru o determinare mai precisă, s-au condensat într-o trapă răcită vaporii saturați culeși din volume determinate de aer, ai unor soluții etanol—apă cu concentrații c_i între 1—2‰, la 36,5°C.

Instalația experimentală folosită este prezentată în figura 1. Vasele *1*, *1'* cu capacitatea de 2 l, traseele de lichid *2* și de gaz *3*, *3'*, *3''*, *4*, *4'* și robinetele cu trei căi *5*, *5'* sînt menținute la 36,5°C în incinta termostatată *6*. Vasele *1* și *1'* sînt astfel construite ca în ele să rămînă în permanență un volum ΔV_1 de soluție etanol—apă cu o concentrație c_i cuprinsă între 0 și 2‰ vol., care reprezintă o sursă permanentă de vapori saturați în interiorul vaselor *1*, *1'* ($\Delta V_1 = 5$ ml). Inițial, în vasul *1* se introduc volumul ΔV_1 de soluție de concentrație c_i și un volum determinat $V_1 = 1$ l de soluție de aceeași concentrație c_i, iar în vasul *1'* volumul ΔV_1 de soluție de concentrație c_i. Cu robinetul *5* deschis spre *1* și robinetul *5'* deschis spre *1'*, se pune în funcțiune pompa *7* care, prin suprapresiunea creată în vasul *1*

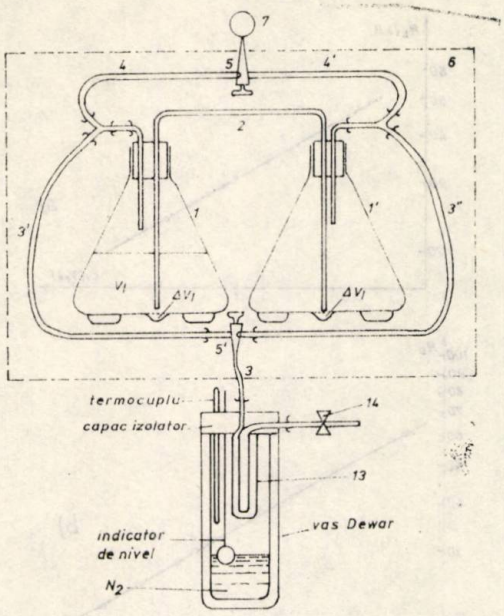


Fig. 1. Instalație experimentală.

împinge lichidul, cu un debit de circa 12 l/h, prin *2* în vasul *1'*. Pătrunzînd în *1'*, lichidul dizlocuiește atmosfera de vapori saturați din *1'*, care este dirijată prin *3''* spre capcana *13* răcită în vapori de N_2 lichid la o temperatură superioară cu circa 100°C celei a N_2 lichid; astfel, în capcană condensează vaporii de alcool și apă, dar nu și azotul sau oxigenul din aer. Cînd tot volumul V_1 de lichid a trecut din *1* în *1'* și în vasul *1* nu a mai rămas decît volumul V_1 de lichid, se oprește pompa *7*, se închide robinetul *14*, se deschide robinetul *5* spre *1'* și robinetul *5'* spre *1*, se deschide robinetul *14*, se pornește pompa și cursa lichidului începe din *1'* spre *1*, producînd o nouă condensare în trapa *13* a unui volum V_1 de vapori saturați. Repetînd de n ori procedeul, în trapa *13* se acumulează condensatul provenit din $V_v = nV_1$ litri aer cu vapori saturați, respectiv o cantitate v_i de ordinul 0,3—0,5 ml. Pentru a putea colecta condensatul, cu robinetul *14* închis, se scoate tubul *3* și, în trapa încă rece, se introduce un volum cunoscut de apă distilată $V_{apă}$, de exemplu 5 ml. Se cîntărește trapa „plină" și, cunoscînd masa trapei goale, se determină prin diferență masa lichidului din trapă $M_i = m_i + 5$ g. Se colectează lichidul din trapă într-un vas curat de 0,5 l, care se închide ermetic.

Lichidul colectat este o nouă soluție alcool etilic—apă, de concentrație necunoscută x_i. Neglijînd contribuția alcoolului și admițînd că ambele lichide au densitatea apei, între concentrația necunoscută X_i a condensatului și concentrația x_i a lichidului colectat există relația

$$X_i = \frac{v_i + V_{apă}}{v_i} x_i \qquad (1)$$

Concentrațiile x_i ale soluțiilor colectate au fost determinate folosind senzorii cu SnO_2, în modul următor:

— la temperatură constantă s-a trasat mai întîi o curbă de etalonare, înregistrînd, în funcție de concentrație, semnalul electric al senzorului în vaporii saturați de deasupra unor soluții alcool—apă cu concentrații c_i cunoscute, cuprinse între 0 și 3% vol. (volumele soluțiilor sînt de circa 5 ml, ele sînt închise ermetic în vase de 0,5 l prevăzute cu dopuri de cauciuc);

— la aceeași temperatură, s-a măsurat semnalul senzorului deasupra soluției de concentrație necunoscută x_i și prin interpolare s-a citit de pe curba de etalonare valoarea concentrației x_i, din care se deduce, conform relației (1), valoarea corespunzătoare X_i. Considerînd volumele v_i și $v_i + V_{apă}$, în ml, numeric egale cu masele corespunzătoare, exprimate în g, se calculează numărul molilor de alcool N_i conținuți în soluția colectată și în condensat

$$N_i = \frac{x_i (v_i + V_{apă})\,\rho}{M_{alcool}} = \frac{X_i v_i \rho}{M_{alcool}} \qquad (2)$$

unde:

M_{alcool} este masa moleculară a alcoolului etilic;
ρ — densitatea alcoolului etilic.

Raportînd numărul molilor de alcool astfel determinat la numărul de moli de aer cuprinși, la temperatura de 36,5°C în volumul V_v din care s-a făcut condensarea, se obține în p.p.m. concentrația C_i de alcool în atmosfera din care provenise condensatul:

$$C_i = N_i/(N_{aer} \cdot V_v) \qquad (3)$$

unde N_{aer} — numărul molilor de aer din unitatea de volum.

Rezultate și discuții

În figura 2, este prezentată o curbă de etalonare, trasată prin 7 puncte și cele 3 puncte *A*, *B*, *C* corespunzătoare soluțiilor colectate, de concentrații x_i, provenite din diluarea condensatelor de concentrații X_i obținute din trei soluții de concentrații cunoscute c_i la temperatura de 36,5°C. Datele experimentale corespunzătoare sînt prezentate în tabelul 1.

Se observă că valorile concentrațiilor determinate experimental x_i — precum și cele calculate pe baza acestora X_i și C_i sînt proporționale cu concentra-

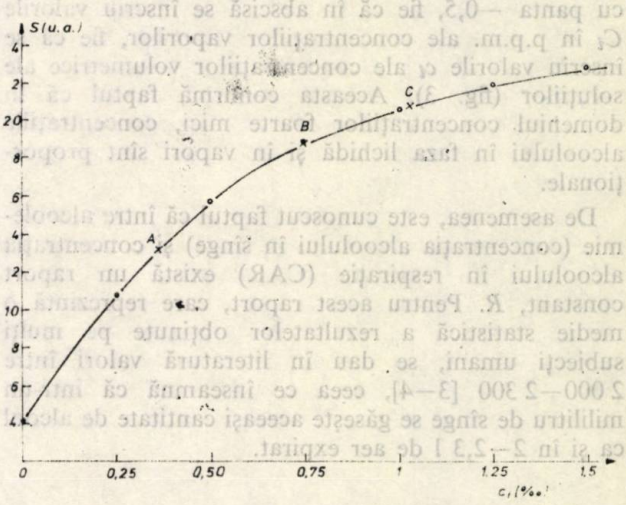


Fig. 2. Curba de etalonare pentru determinarea unor concentrații necunoscute.

Tabelul 1

	c_i, ‰	m_i, g	x_i, ‰	X_i, ‰	N_i	C_i, p.p.m.	R_i
A	0,5	0,327	0,36	5,9	$3{,}31 \times 10^{-5}$	120	2326
B	1	0,335	0,75	12,0	$6{,}89 \times 10^{-5}$	250	2235
C	1,5	0,310	1,03	17,6	$9{,}37 \times 10^{-5}$	340	2465

T = 36,5°C
$N_{aer} = 39{,}38 \times 10^{-3}$ moli/l $\quad \rho_{alcool} = 0{,}789$ g/ml
$V_v = 7$ l $\quad M_{alcool} = 46{,}07$ g

țiile c_i ale soluțiilor din care proveneau condensatele. Rezultă că, în domeniul concentrațiilor foarte mici (1‰ vol. exprimat în fracții molare înseamnă $3{,}085 \cdot 10^{-4}$), concentrația etanolului în vapori este proporțională cu concentrația lui în soluție. Valoarea găsită experimental a factorului de proporționalitate $X_i/c_i - 12$ corespunde cu ordinul de mărime obținut prin extrapolarea datelor din Landolt-Börnstein [1].

Verificarea rezultatelor astfel obținute s-a făcut, de asemenea, cu ajutorul senzorilor cu SnO_2 realizați de autori. S-au comparat semnalele electrice date de senzor deasupra unor soluții alcool—apă cu concentrațiile $c_i = 0{,}5$‰, respectiv 1 și 1,5‰ la 36,5°C, cu semnalul senzorului în atmosfere de aer umed cu $C_i = 100$ p.p.m., respectiv 200 și 300 p.p.m., realizate prin uscarea aerului dintr-o incintă de volum cunoscut, cu ajutorul unui „deget" răcit cu N_2 lichid pe care condensează vaporii de apă, introdus în incintă și apoi scos împreună cu condensatul, apoi prin injectarea în incinta închisă a cantităților de apă și alcool calculate pentru a da umiditatea relativă 100% și concentrația dorită de alcool. S-a constatat că în limitele ±10% semnalele sînt egale.

Ca și în cazul senzorilor TGS-812 [2], rezistența electrică a senzorilor cu SnO_2 scade proporțional cu concentrația C_i a vaporilor de alcool în aer la puterea 0,5. Reprezentînd în scară dublu logaritmică rezistența senzorului, în funcție de concentrație se obține aceeași formă a curbei, adică o dreaptă cu panta −0,5, fie că în abscisă se înscriu valorile C_i în p.p.m. ale concentrațiilor vaporilor, fie că se înscriu valorile c_i ale concentrațiilor volumetrice ale soluțiilor (fig. 3). Aceasta confirmă faptul că în domeniul concentrațiilor foarte mici, concentrațiile alcoolului în faza lichidă și în vapori sînt proporționale.

De asemenea, este cunoscut faptul că între alcoolemie (concentrația alcoolului în sînge) și concentrația alcoolului în respirație (CAR) există un raport constant, R. Pentru acest raport, care reprezintă o medie statistică a rezultatelor obținute pe mulți subiecți umani, se dau în literatură valori între 2 000—2 300 [3—4], ceea ce înseamnă că într-un mililitru de sînge se găsește aceeași cantitate de alcool ca și în 2—2,3 l de aer expirat.

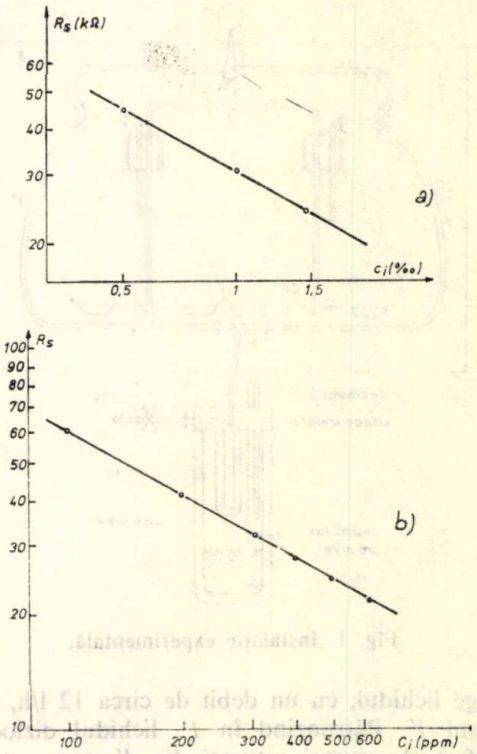


Fig. 3. Dependența rezistenței cenzorului de concentrația alcoolului etilic, în soluție (*a*) și în vapori (*b*).

În cazul rezultatelor experimentale obținute cu senzorii de SnO_2 pentru soluții și vaporii lor saturați, se vede din tabelul 1 că valoarea raportului R_i este constantă și foarte apropiată de cea indicată în literatură pentru sînge și aerul expirat.

Prin urmare, rezultatele obținute arată că sîngele unei persoane cu alcoolemia între 0,5 și 2‰ și aerul alveolar expirat sînt în echilibru și sînt perfect echivalente cu soluțiile alcool—apă cu concentrații între 0,5 și 2‰ și atmosfera lor de vapori saturați la temperatura de 34,5°C.

Rezultatele obținute au o importanță practică în realizarea aparatelor echipate cu senzori semiconductori. Folosind drept sistem de calibrare un vas termostatat la 36,5°C, parțial umplut cu o soluție alcool—apă cu o concentrație numeric egală cu valoarea aleasă ca prag pentru alcoolemie, de exemplu 0,5 sau 1‰, aparatul poate indica dacă persoana a cărei respirație se testează are o alcoolemie mai mică, egală sau mai mare decît alcoolemia prag.

Bibliografie

1. LANDÖLT-BÖRNSTEIN, Neue serie IV/3. Thermodynamic Equilibria of Boling Mixer, Springer Verlag, 1975, p. 39.
2. * * * Figaro Engineering Inc. „Semiconductor Gas Sensor", prospect 1981.
3. GRAMBOW, L., „Messung der Atemalkoholkonzentration am Arbeitsplatz", Drägerheft 323, Mai-Aug. 1982.
4. BANCIU, D. și OARDĂ, M., „Intoxicațiile acute", Ed. Medicală, București, 1984.
5. CONNOR, S., „Own Goal for Drunk Drivers", New Scientist, 4 July, 1985.

Intrat în redacție: 5.II.1988

ROZALIA KUZMAN-ANTON
MARIA PÂRLEA
RADU RĂUȚIU
MIRCEA GEANTĂ

Studiul fizico-chimic al unei ape termale, în vederea recuperării unor elemente utile

C.Z.: 543.3

S-au efectuat studii fizico-chimice și chimice asupra unei ape termale din sud-vestul țării în scopul cunoașterii compoziției în elemente utile (bor și iod) și a altor caracteristici ale acestei ape.

The paper deals with studies of the physical and chemical properties of a thermal water in the south-western part of our country. The main interest is the water composition consisting in useful elements as the boron and the iodine, and other properties of thermal water.

Проведено физико-химическое и химическое изучение природной тёплой воды с юго-западного района страны с целью изучения содержания полезных элементов (бора и йода), а также иных характеристик этой воды.

Problema recuperării unor substanțe utile din surse sărace este de strictă actualitate în condițiile actuale ale crizei energetice și de materii prime, de aceea în documentele de partid se trasează ca sarcină cercetării științifice din țara noastră asigurarea bazei de materii prime prin introducerea unor tehnologii eficiente de utilizare a acestor surse.

Apele geotermale și apele de zăcămînt din țara noastră constituie una din aceste surse, astfel încît s-a studiat compoziția chimică a apelor de zăcămînt din sud-vestul țării și posibilitățile de valorificare superioară a acestora [1, 2].

În această lucrare, s-a urmărit caracterizarea fizico-chimică a unei ape termale din țară, urmărind mai ales cunoașterea conținutului în bor și iod. Recuperarea borului sau iodului din ape termale și de zăcămînt pune problema cunoașterii compoziției apei și a altor caracteristici fizico-chimice.

Partea experimentală

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru SPEKOL 10 Carl Zeiss-Jena, *p*H-ul s-a măsurat cu un *p*H-metru UV 84, conductibilitatea s-a determinat cu un conductometru Radelkis OK 102, iar derivatogramele s-au trasat pe un derivatograf MOM tip Paulik-Paulik-Erdey.

Caracterizarea fizico-chimică a apei termale s-a făcut pe un set de nouă probe, primele opt colectate la interval de o zi, iar proba a noua după aproape o lună de zile, pentru a se urmări și variația compoziției în timp. Datele sînt prezentate în tabelul 1.

Conținutul în bor s-a determinat spectrofotometric, folosind ca reactiv acidul carminic, cu care borul, în mediu de acid sulfuric concentrat, formează un compus colorat [3]. Datele prezentate în tabelul 1 arată că apa are un conținut mediu de aproximativ 34,10 mg BO_2^-/dm³ cu mici variații de la o probă la alta, conținutul în bor fiind, deci, constant în timp.

Conținutul în iodură s-a determinat prin oxidare la iod cu nitrit, în mediu slab acid, extracții succesive în tetraclorură de carbon, urmate de spectrofotometrarea probelor la $\lambda = 517$ nm. Metoda este adecvată pentru determinarea iodurii în ape de zăcămînt [4]. Conținutul de iodură al apei analizate de aproximativ 9,2 mg I^-/dm³, este apropiat de

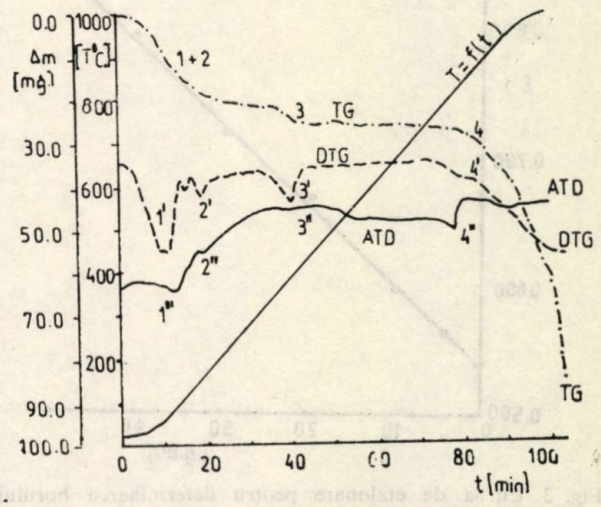


Fig. 1. Derivatograma reziduului sec, pe 100 mg.

Dr. ing. ROZALIA KUZMAN-ANTON și dr. ing. MARIA PÂRLEA', Institutul Politehnic—Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. RADU RĂUȚIU, Combinatul Siderurgic—Hunedoara.
Ing. MIRCEA GEANTĂ, Întreprinderea pentru Prelucrarea Tulpinilor de Cînepă — Sînnicolaul Mare.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A APEI STUDIATE

Nr. probei	Conductibilitate		Mineralizația		pH	Alcalinitate totală, HCO_3^-		Ca^{2+}, mg/dm³	Mg^{2+}, mg/dm³	BO_2^-, mg/dm³	I^-, mg/dm³	Na^+, g/dm³	Cl^-, g/dm³
	S/m	R_s calculat g/dm³	reziduu sec, 105°C, g/dm³	reziduu fix, 180°C, g/dm³		g/dm³	mval/dm³						
1	1,58	10,8	11,4	10,7	7,62	0,19	3,2	357	108	37,0	9,0	3,53	6,399
2	1,60	11,0	12,2	11,5	7,88	0,23	3,8	357	109	31,5	9,0	3,49	6,329
3	1,61	11,1	11,2	10,4	7,23	0,23	3,8	365	107	35,5	9,0	3,46	6,294
4	1,61	11,1	11,0	10,3	7,73	0,22	3,7	369	106	35,5	10,0	3,45	6,275
5	1,62	11,2	11,8	11,0	7,51	0,23	3,8	369	107	35,5	10,0	3,46	6,294
6	1,60	11,0	11,0	10,0	7,19	0,23	3,8	369	106	33,3	9,0	3,47	6,311
7	1,65	11,4	12,0	11,0	7,56	0,23	3,8	371	100	33,3	7,5	3,50	6,347
8	1,62	11,2	11,5	10,7	7,08	0,23	3,8	381	96	31,5	8,5	3,46	6,294
9	1,67	11,5	10,8	10,0	8,12	0,23	3,8	373	105	34,0	10,3	3,46	6,294
Media	1,62	11,1	11,4	10,6		0,22	3,7	368	105	34,1	9,2	3,475	6,315

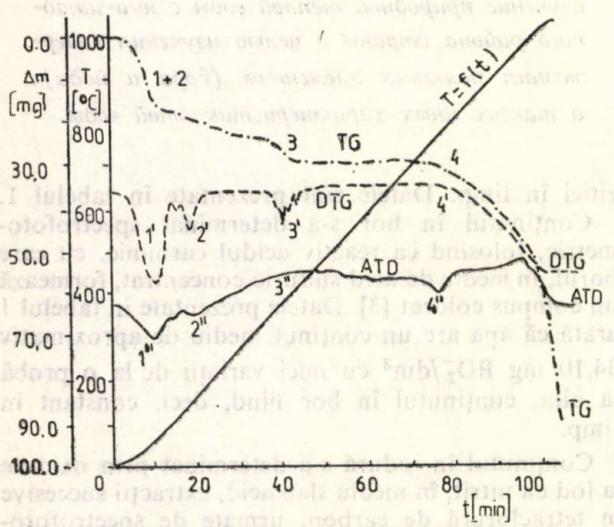


Fig. 2. Derivatograma reziduului fix, pe 100 mg.

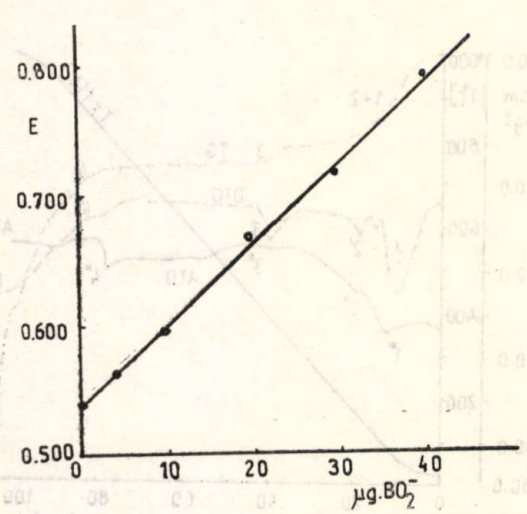


Fig. 3. Curba de etalonare pentru determinarea borului: $l = 1{,}0$ cm; $\lambda = 585$ nm.

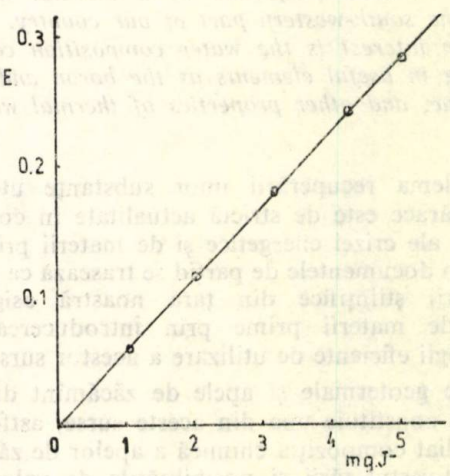


Fig. 4. Curba de etalonare pentru determinarea iodului: $pH = 3$; $l = 1{,}0$ cm; $\lambda = 517$ nm.

valorile găsite de autori pentru mai multe ape de zăcămînt din sud-vestul țării [1, 2].

Alcalinitatea permanentă și totală s-au determinat prin titrare cu HCl 0,100 N față de fenolftaleină, respectiv, față de metilorange [5]. Rezultatele dovedesc prezența în exclusivitate a ionului bicarbonat Aceeași indicație apare și din valorile de *p*H ale probelor studiate.

Calciul și magneziul s-au determinat complexonometric. Conținutul în calciu s-a obținut prin titrare cu complexon III 10^{-2}M, folosind indicator chalconcarboxilic [6]. Suma magneziu și calciu rezultă din titrare cu complexon III 10^{-2}M față de eriocrom negru *T* ca indicator [7], iar, prin diferență, se obține magneziul.

Mineralizația apei s-a determinat din reziduul sec și fix pe baza conductibilității acesteia [5]. Datele obținute prin cele două metode concordă bine, așa cum se poate vedea din tabelul 1.

Pentru completarea informaţiilor privind mineralizaţia apei analizate, s-au trasat derivatogramele reziduului sec şi fix din proba 7.

În corelare cu determinările chimice, se poate trage concluzia că, în apa luată în studiu, ionii alcalini sînt sub formă de halogenuri, calciul sub formă de bicarbonat (în principal), iar magneziul sub formă de bicarbonat şi clorură.

Apa analizată are temperatura aproximativ 50°C şi un debit mediu de 460 m^3/zi.

Concluzii

Datele din tabelul 1 relevă că este vorba de o apă cu mineralizaţie medie, cu caracter bicarbonatat, iodurată şi cu conţinut mediu în bor. Compoziţia şi temperatura acestei ape permite să fie încadrată în timpul genetic al apelor de zăcămînt [10].

Pe baza rezultatelor determinărilor prezentate în lucrare se poate trage concluzia că apa termală analizată reprezintă o sursă de bor şi iod, care, în condiţiile penuriei acute de materii prime, poate fi valorificată în scopul obţinerii celor două elemente.

Bibliografie

1. KUZMAN-ANTON, R., PÂRLEA, M. şi PÂRLEA, G., Rev. chim (Bucureşti), 39, nr. 3, 1988, p. 214.
2. PÂRLEA, M., KUZMAN-ANTON, R. şi PÂRLEA, G., Rev. chim. (Bucureşti), 39, nr. 4, 1988, p. 370.
3. RODIER, J., ,,L'analyse de l'eaux eaux naturalles, eaux residuaires", Ed. Dunod, Paris, 1966, p. 154.
4. COLLINS, A., WETKINS, G. şi WADE, J. Anal. Chim., 31, nr. 7, 1959, p. 1182.
5. PĂTROESCU, C., GĂNESCU, I., ,,Analiza apelor," Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1980, p. 145.
6. UMLAND, F., Analyst, 95, 1970, p. 583.
7. PRIBIL, R., ,,Complexonii în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961, p. 350.
8. MACAROVICI, C. G., ,,Analiza chimică cantitativă anorganică", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1979, p. 421, 427.
9. TODOR, N. D., Analiza termică a mineralelor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972, p. 204.
10. PRICĂJAN, A., ,,Substanţele minerale terapeutice din România," Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1985, p. 326.

Intrat în redacţie: 19.II.1986

recenzii

NÄSER, K.-J. şi PESCHEL, G.: Physikalisch-chemische Messmethoden. **Metode fizico-chimice de măsurare.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1987, 232 pag.

Metodele fizice şi fizico-chimice de măsurare şi analiză au o importanţă mereu crescîndă. La creşterea rolului şi răspîndirii acestor metode contribuie durata mai redusă a analizei, în comparaţie cu metodele chimice, sensibilitatea şi, adesea, şi precizia ridicată, eliminarea unor separări laborioase şi posibilitatea aplicării directe a tehnicii de calcul şi automatizării de la efectuarea analizei pînă la interpretarea rezultatelor. Aceste avantaje, în mod indiscutabil, vor accentua şi în viitor rolul metodelor instrumentale de măsurare şi analiză. Cartea recenzată, aprobată ca manual pentru învăţămîntul superior de specialitate din R.D.G., oferă descrierea celor mai importante metode fizico-chimice de măsurare şi analiză, acordînd prioritate aspectelor privind aparatura şi tehnica de lucru faţă de considerentele pur teoretice.

Problemele tratate sînt împărţite în 5 capitole. După primul capitol, general, în care se definesc cele mai importante noţiuni şi mărimi şi se explică simbolurile şi notările convenţionale, urmează capitolul consacrat metodelor termice. Aici se tratează determinarea punctelor de transformare de faze cu ajutorul ebulioscopiei şi crioscopiei, al întocmirii diagramelor de tensiuni de vapori, de fierbere, de topire şi de solubilitate, al analizei termice diferenţiale şi termogravimetriei. Urmează un paragraf despre calorimetrie, în care se descriu tipurile de calorimetre şi construcţia acestora, modul de calibrare, determinarea căldurii specifice a solidelor, lichidelor şi gazelor, determinarea entalpiei de evaporare, amestecare, dizolvare şi diluare; în continuare, se discută problema determinării căldurilor de reacţie şi dificultăţile legate de aceasta şi se dă o descriere detaliată a determinării entalpiilor de combustie şi de neutralizare. Capitolul se încheie cu paragrafe despre analiza termometrică şi catarometrie.

Capitolul al 3-lea cuprinde descrierea amănunţită a metodelor electrochimice, cum ar fi conductometria, folosită pentru stabilirea concentraţiilor, a constantelor de disociere, a produselor de solubilitate etc. Urmează paragrafe referitoare la potenţiometrie, electrogravimetrie, coulometrie şi metode voltammetrice ca polarografia şi amperometria. Capitolul al 4-lea se referă la metodele optice şi spectroscopice şi, potrivit cu importanţa acestora, ocupă aproape o treime din volumul cărţii. Se tratează refractometria şi polarimetria şi utilizarea acestor metode. Urmează descrierea metodelor fotometrice şi de spectroscopie optică, unde se redau principalele elemente constructive ale aparaturii respective, după care se discută spectrofotometria de absorbţie atomică, colorimetria, fluorimetria, nefelometria şi flamfotometria. În continuare, se tratează spectroscopia de emisie şi spectroscopia moleculară în IR, spectroscopia Raman şi spectroscopia în domeniul UV-vizibil. În ultimele două paragrafe, se prezintă spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară şi spectroscopia de masă.

Metodele cromatografice constituie tema capitolului al 5-lea. După o succintă informare istorică, se descrie principiul şi clasificarea metodelor cromatografice. Autorii încep cu cromatografie în fază lichidă, din care fac parte cromatografia pe coloană la presiune normală: cromatografia de adsorbţie, de repartiţie, cu schimb ionic şi cromatografia de gel, cromatografia lichidă la presiune ridicată (HPLC) şi apoi, cromatografia în strat subţire şi pe hîrtie. În continuare, se tratează cromatografia în fază gazoasă şi electroforeza pe hîrtie.

În carte sînt incluse tabele cu simbolurile utilizate în schemele de aparatură şi cu modul de notare a celor mai importante valori utilizabile în formule.

Deşi lucrarea se adresează studenţilor interesaţi în primul rînd în însuşirea celor mai moderne metode de analiză, poate fi recomandată şi cadrelor din cercetare şi controlul producţiei, permiţînd aprofundarea şi actualizarea cunoştinţelor în domeniul tratat.

TAMARA AMBRUŞ

VASILE COCHECI
GEORGETA BURTICĂ
EUGEN LUNGU
SMARANDA MASU
CORNELIU BOGATU

Eliminarea unor impurificatori organici din apă cu ajutorul tufului vulcanic

C.Z.: 628.16:543.064:547

În lucrare, se studiază calităţile de adsorbant ale tufului vulcanic de Mirşid. S-a utilizat ape sintetice cu conţinut de fenol, rezorcină, acetonă, acetil acetonă şi acizi humici. Compuşii organici aleşi sînt cuprinşi în lista poluanţilor prioritari. Ei sînt consideraţi ca precursori potenţiali ai formării cloroformului în procesul de tratare cu clor. Cele mai reprezentative structuri ale compuşilor organici studiaţi sînt componente ale materiilor humice. Tufui vulcanic utilizat a fost tratat chimic pentru a i se mări suprafaţa specifică de la 46 la 156 m²/g. Pentru caracterizarea proprietăţilor adsorbante ale tufului, s-au determinat izotermele de adsorbţie pentru fiecare compus organic la 25 şi 5°C. Din izotermele de adsorbţie, s-au determinat constantele k şi n, care caracterizează ecuaţiile de echilibru ale lui Freundlich. Rezultatele au permis caracterizarea procesului de adsorbţie din punct de vedere termodinamic, calculîndu-se experimental valorile pentru ΔH, ΔG, ΔS. Tufui vulcanic de Mirşid prezintă capacităţi ridicate de adsorbţie pentru acizii humici.

The paper studies the adsorbing qualities of the Mirşid volcanic tufa. Synthetic waters containing phenols, resorcinol, acetone, acetyl acetone and humic acids have been used. The chosen organic compounds are to be found in the list of priority polluting agents. They are considered as potential pre-cursors of chloroform formation during the treatment with chlorine. The most representative structures of the studied organic compounds are the components of the humic materials. The volcanic tufa has been chemically treated in order to expend its specific surface from 46 to 156 m²/g. For the characterization of the adsorbing quantities of the tufa, the adsorption isotherms for each organic compound have been determined at 25 and 5°C. Starting from the adsorption isotherms, the k and n constants characterizing the Freundlich equilibrium equation have been determined. The results made possible the characterization of the adsorption process from the thermodynamic point of view, the ΔH, ΔG, ΔS values being experimentally calculated. The Mirşid volcanic tufa has a high capacity of humic acid adsorption.

В работе изучают качества вулканического туфа миршидского месторождения, как адсорбента. Были использованы синтетические воды, содержащие фенол, резорцин, ацетон, ацетилацетон и гуминовые кислоты. Выбранные органические вещества фигурируют в списке приоритарных загрязнителей. Они считаются потенциальными предшественниками хлороформа при обработке вод хлором. Наиболее характерными структурами в числе изученных органических соединений обладают компоненты гуминовых веществ. Использованный вулканический туф обрабатывался химически с целью увеличения удельной поверхности с 46 до 156 м²/г. Для того, чтобы охарактеризовать адсорбирующие свойства туфа были определены изотермы адсорбции для каждого из органических веществ при 25 и при 5°Ц. На основе этих изотерм были найдены константы к и n, характерные для уравнений равновесия Фройндлиха. Результаты позволили охарактеризовать процесс адсорбции с термодинамической точки зрения, для чего были экспериментально определены значения ΔH, ΔG, ΔS. Миршидский вулканический туф проявляет высокую способность адсорбции по отношению к гуминовым кислотам.

În ultimul timp, zeoliţii naturali au cunoscut o gamă largă de utilizări. Structura lor poroasă, capacitatea de schimb ionic, precum şi stabilitatea chimică deosebită au dus la introducerea zeoliţilor naturali, atît în procesele de tratare a apei în scop potabil, cît şi în procesele de epurare a apelor reziduale. Dintre zăcămintele zeolitice din ţara noastră se remarcă depozitul de tuf vulcanic din zona Mirşid, judeţul Sălaj, caracterizat printr-un conţinut de 70% clinoptilolit [1].

Studii recente au relevat posibilităţile de utilizare a tufului vulcanic din zona Mirşid în procesul de tratare a apei în scop potabil, punîndu-se în evidenţă proprietatea de schimbător de ioni a tufului în cazul

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI şi GEORGETA BURTICĂ, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
EUGEN LUNGU, SMARANDA MASU şi CORNELIU BOGATU, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti. Colectiv Timişoara.

ionilor unor metale grele (Fe, Mn, Cu), precum şi a ionului NH_4^+ din apă. De asemenea, tuful vulcanic de Mirşid a fost utilizat cu succes ca adjuvant în procesul de coagulare şi ca material filtrant, obţinîndu-se în ambele cazuri randamente ridicate în ceea ce priveşte reducerea turbidităţii apei şi a încărcării organice [2—5].

Obiectul acestei lucrări îl constituie studiul calităţilor de adsorbant ale tufului vulcanic de Mirşid, în cazul unor ape cu conţinut de acizi humici, fenol, rezorcină, acetonă şi acetilacetonă, precum şi caracterizarea procesului de adsorbţie din punct de vedere termodinamic. Compuşii organici aleşi în acest studiu sînt micropoluanţi întîlniţi în apele de suprafaţă.

Partea experimentală

Tuful vulcanic de Mirşid utilizat în experimente a avut granulaţia cuprinsă între 20 şi 100 μm. Suprafaţa specifică a tufului determinată prin metoda BET, cu ajutorul unui aparat Sorptomatic 1800 Carlo Erba, a fost de 46 m^2/g. Creşterea suprafeţei specifice s-a obţinut prin tratarea tufului cu soluţie de HCl 1 N, în raport volumic 10:1 şi un timp de contact de 24 h [6]. După filtrare, tuful a fost spălat cu apă distilată şi uscat la 105°C. Suprafaţa specifică a tufului tratat s-a situat la valoarea de 156 m^2/g. Tuful tratat şi uscat s-a păstrat în vase închise ermetic. Experimentele s-au efectuat cu ape cu un conţinut de acizi humici (Fluka, M = 600—1000), fenol, rezorcină, acetonă, acetilacetonă în concentraţii de 50 mg/dm^3.

Determinarea izotermelor de adsorbţie s-a realizat prin introducerea unor cantităţi cuprinse între 1 şi 20 g tuf uscat în probe de 50 cm^3 soluţie apoasă cu compus organic şi menţinerea lor la temperatură constantă timp de 5 zile. În acest interval de timp, probele au fost agitate din 8 în 8 ore. Timpul de 5 zile necesar atingerii echilibrului a fost stabilit experimental. Izotermele de adsorbţie au fost determinate la temperaturile de 25 ± 1°C şi la 5 ± 1°C.

Separarea tufului din probe s-a realizat prin centrifugarea lor la 6 500 rot/min, timp de 20 min.

Concentraţia micropoluanţilor a fost determinată prin spectrofotometrie, cu un spectrofotometru Spekord UV-VIS. Toate probele au fost aduse la $pH = 2$ prin adăugare de H_3PO_4. Curbele de etalonare au fost efectuate la $pH = 2$, iar coeficienţii de regresie au fost cuprinşi între 0,9993 şi 0,9996. Concentraţia acizilor humici a fost determinată la 254 nm, a fenolului la 278 nm, a rezorcinei la 280 nm, a acetonei la 268 nm, iar a acetilacetonei la 270 nm.

Datorită deplasării hipsocrome a spectrelor, cauzată de eliberarea unor specii ionice (de exemplu Fe^{2+}, Ca^{2+} sau Al^{3+}) din tuf în apă, a fost necesară aplicarea unei corecţii extincţiilor, citite la lungimile de undă corespunzătoare maximelor de adsorbţie ale compuşilor organici determinaţi [7]. Corecţia extincţiilor s-a realizat prin intermediul unei relaţii de forma:

$$E = E_{exp} - E(m_T) \quad (1)$$

unde:

E este valoarea reală a extincţiei;

E_{exp} — extincţia determinată experimental;

$E(m_T)$ — corecţia datorată deplasării hipsocrome, dependentă de cantitatea m_T de tuf adăugat în probe.

Pentru intervalul 250—300 nm, în care se situează maximale de adsorbţie a micropoluanţilor aleşi, valoarea $E(m_T)$ a fost calculată cu relaţia:

$$E(m_T) = 6{,}3 \cdot 10^{-2} + 9{,}3 \cdot 10^{-3} m_T \quad (2)$$

Această relaţie s-a calculat pe baza extincţiilor corespunzătoare supernatantului, provenit din probele de 50 cm^3 apă distilată, în care s-au adăugat cantităţi cuprinse între 2 şi 20 g tuf. Coeficientul de regresie al relaţiei (2) are valoarea 0,9968.

Spectrele în UV au fost determinate utilizînd ca referinţă o soluţie de acid fosforic cu $pH = 2$.

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale obţinute au fost corelate sub forma ecuaţiei Freundlich, aplicabilă pentru domeniul concentraţiilor la care s-a lucrat:

$$m = k \cdot C_{ech.}^{1/n} \quad (3)$$

unde:

m este cantitatea de solut adsorbită (adsorbant), raportată la masa adsorbantului (mmoli/g);

C_{ech} — concentraţia la echilibru a solutului (mmoli/dm^3);

k, n — constante caracteristice sistemului adsorbant-soluţie pentru o anumită temperatură.

Valoarea m s-a calculat conform relaţiei:

$$m = \frac{(C_i - C_{ech}) \cdot V}{m_T} \quad (4)$$

unde:

C_i este concentraţia iniţială a solutului, mmoli/dm^3;

V — volumul probei, dm^3;

m_T — masa de tuf adăugată în probe, g.

Izotermele obţinute au fost reprezentate la scară logaritmică în figurile 1—5. În urma calculelor de regresie liniară (considerînd ecuaţia lui Freundlich liniarizată), s-au obţinut constantele k şi n prezentate în tabelul 1 pentru temperaturile de 25 şi 5°C.

Tabelul 1

Solut	$t = 25$°C		$t = 5$°C	
	k	n	k	n
Acizi humici	$2.3 \cdot 10^{-2}$	0,85	$5{,}8 \cdot 10^{-2}$	0,74
Fenoli	$1.2 \cdot 10^{-3}$	1,13	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	1,44
Rezorcină	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	0,25	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,14
Acetonă	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	1,73	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	2,61
Acetilacetonă	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	1,95	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,23

Coeficienţii de regresie obţinuţi în calcule au fost cuprinşi între 0,896 şi 0,992.

Pornind de la premisa că procesul de adsorbţie poate fi descris de echilibrul [8]:

$$(S)^l + m(SV)^s \rightleftharpoons (S)^s + m(SV)^l \quad (5)$$

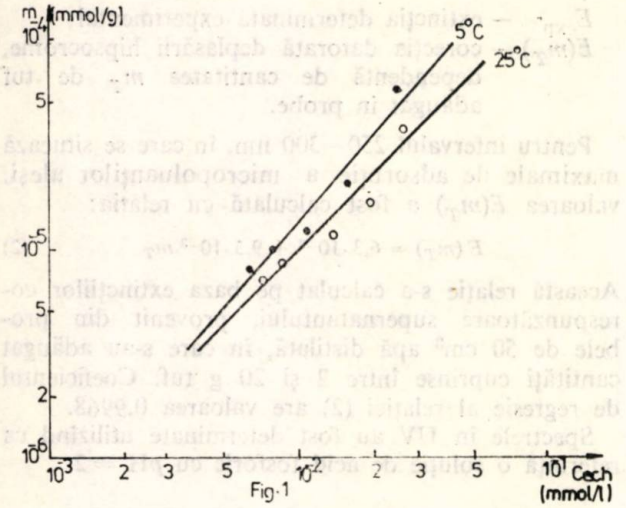


Fig. 1. Izoterme de adsorbţie a acizilor humici pe tuf vulcanic.

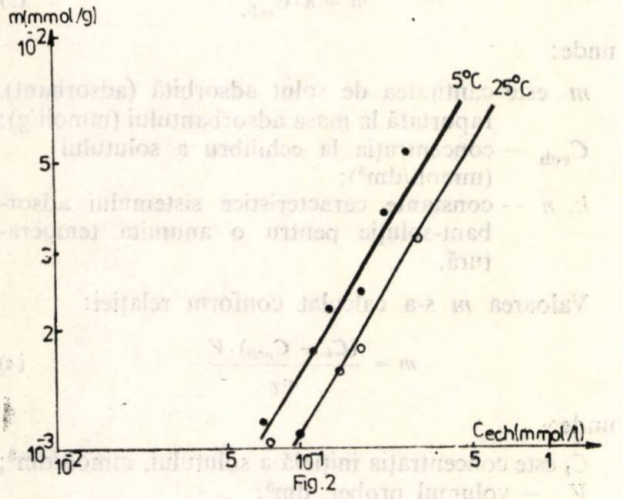


Fig. 2. Izoterme de adsorbţie a fenolului pe tuf vulcanic.

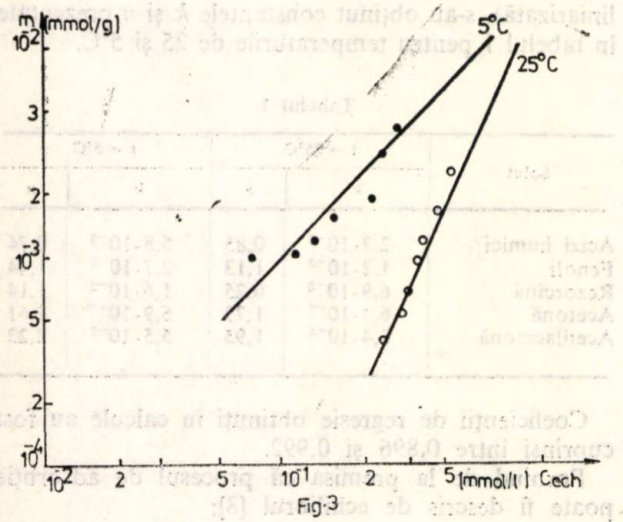


Fig. 3. Izoterme de adsorbţie a rezorcinei pe tuf vulcanic.

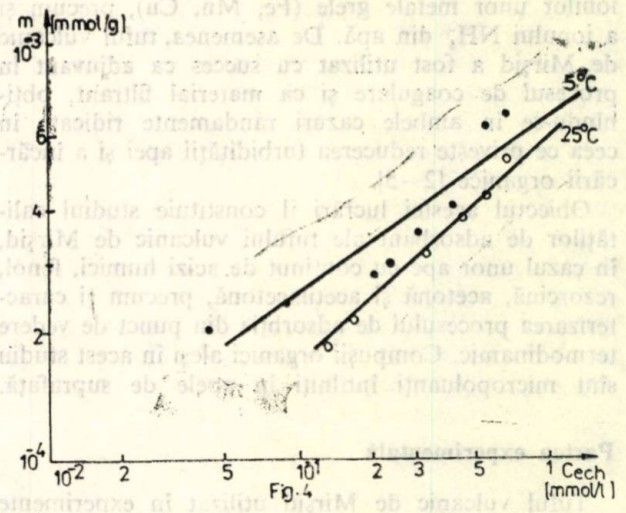


Fig. 4. Izoterme de adsorbţie a acetonei pe tuf vulcanic.

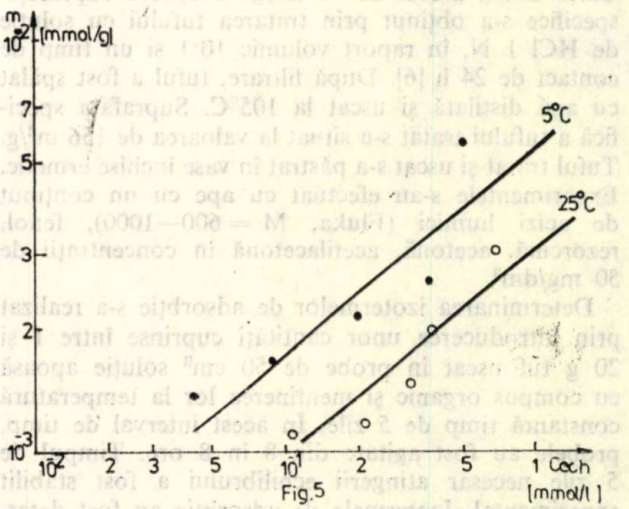


Fig. 5. Izoterme de adsorbţie a acetilacetonei pe tuf vulcanic.

unde: S — solut; SV — solvent; l — faza lichidă; s — faza solidă.

Constanta de echilibru a procesului de adsorbţie poate fi calculată cu relaţia:

$$K_{ads} = \frac{a_S^s \left(a_{SV}^l\right)^m}{a_S^l \left(a_{SV}^s\right)^m} \tag{6}$$

unde: a — activităţile speciilor participante la echilibrul de adsorbţie.

Considerînd $a_S^s = 1$; $a_{SV}^l = 1$ şi $a_{SV}^s = 1$, constanta de echilibru a procesului se poate aproxima:

$$K_{ads} = \frac{1}{a_S^l} \simeq \frac{1}{C_{ech}} \tag{7}$$

Entalpia procesului de adsorbţie pentru cantitatea de solut adsorbit (m) se calculează pornind de la forma integrală a ecuaţiei Van't Hoff:

$$\Delta H = -R \frac{\ln (K_{ads_2}/K_{ads_1})}{(1/T_2 - 1/T_1)} \tag{8}$$

unde: T_1, T_2 — temperaturile absolute la care s-au făcut determinările. Înlocuind K_{ads} conform ecuației (7) rezultă:

$$\Delta H = - R \frac{\ln (C_{ech_1}/C_{ech_2})}{(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (9)$$

Entalpia liberă a procesului de adsorbție poate fi calculată pornind de la relația lui Gibbs:

$$\Delta G' = - RT \int_0^{a_S^l} N \frac{da}{a} \quad (10)$$

unde: N — numărul de moli de solut adsorbiți.

Din relația (10) exprimînd energia liberă pe unitatea de masă de adsorbant rezultă ecuația:

$$\Delta G'' = - RT \int_0^{a_S^l} q \frac{da}{a} \quad (11)$$

unde:

$\Delta G''$ — energia liberă pe unitatea de adsorbant, kJ/g;

q — moli de solut adsorbit pe unitatea de masă de adsorbant (moli/g).

Pentru concentrații mici fracțiunea molară poate substitui activitatea și relația (11) devine:

$$\Delta G'' = - RT \int_0^{x} q \frac{dx}{x} \quad (12)$$

unde: x = fracțiunea molară a solutului adsorbit în soluție.

Dacă q se determină din ecuația lui Freundlich:

$$q = k_F x^{1/n} \quad (13)$$

atunci ecuația (12) ia forma:

$$\Delta G'' = - RT \int_0^{x} K_F x^{1/n-1} dx \quad (14)$$

sau integrînd:

$$\Delta G'' = \frac{- RTk_F x^{1/n}}{(1/n)} = - nRTq \quad (15)$$

înlocuind valoarea lui $\Delta G''$ din ecuația (15) se obține valoarea energiei libere pe mol de solut adsorbit:

$$\Delta G = \frac{\Delta G''}{q} = - nRT \quad (16)$$

Variația entropiei sistemului a fost calculată cu ajutorul relației Gibbs-Helmholtz;

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (17)$$

Valorile ΔH, ΔG și ΔS pentru sistemele studiate, calculate pe baza datelor experimentale sînt prezentate în tabelul 2. Entalpia de adsorbție a fost calculată pentru valoarea $m = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/g.

Se observă că în toate sistemele studiate, pentru domeniul de concentrație la care s-a lucrat, prin scăderea temperaturii, procesul de adsorbție este favorizat în măsură diferită. Astfel, variații mari ale capacității de adsorbție se observă la fenol, rezorcină și acetilacetonă (fig. 2, 3 și 5). În cazul acestor sisteme, adsorbant-adsorbat se observă valori ridicate ale entalpiei pentru acetilacetonă, mai mare decît entalpiile proceselor de adsorbție, fără interacțiunea substanțelor adsorbite cu suprafața adsorbantului [9]. În cazul acestui compus sînt posibile de altfel coordinări cu ionii metalici existenți în porii tufului și microporii tufului [10]. Acest fenomen duce la formarea unor agregate voluminoase și cu mobilitate scăzută.

Tabelul 2

Solut	ΔH, kJ/mol ads, ($m = 5 \cdot 10^{-3}$ mmol/g)	ΔG 25°C, kJ/mol	ΔS, J/mol K
Acizi humici	−18,106	−2,105	53,695
Fenol	−24,010	−2,792	71,205
Rezorcină	−23,370	−0,632	76,302
Acetonă	−10,328	−4,282	20,289
Acetilacetonă	−32,755	−4,825	93,725

Din punct de vedere cantitativ, tuful prezintă capacități ridicate de adsorbție (la aceleași concentrații de echilibru) pentru acizi humici (0,760 mg/g la $C_{ech} = 20$ mg/g și $t = 25°C$). Capacitatea de adsorbție mai mare pentru acizii humici în comparație cu entalpia de echilibru redusă (−18,106 kJ/mol) poate fi datorată multitudinii de grupări funcționale, pe care le pot conține moleculele de acizi humici care pot avea drept consecință ocuparea unui număr mai mare de centrii activi de adsorbție pentru o singură moleculă și volumului mare al moleculei, care nu realizează un grad ridicat de acoperire a suprafeței de adsorbție, cu care este proporțională entalpia de adsorbție [11].

Concluzii

Tuful vulcanic prezintă proprietăți adsorbante pentru compușii organici studiați. Faptul că acesta prezintă o capacitate de adsorbție ridicată, pentru acizii humici, compuși care se găsesc în majoritatea apelor de suprafață, îl recomandă, în procedeul de tratare a apelor de suprafață în vederea potabilizării acestora.

Bibliografie

1. BĂRBAT, I., Rev. Chim., (București), 35, nr. 1, 1984, p. 33.
2. COCHECI, V., BURTICĂ, G., MITITELU, E., Simpozion „Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", II, 1984, p. 97.
3. COCHECI, V., BURTICĂ, G., CÂNDEA, M.. Simpozion „Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", IV, 1984, p. 261.
4. COCHECI, V. BURTICĂ. G. MÂȘU, S., I-a consfătuire ICPEAR-ICECHIM „Sisteme moderne de epurare a apelor și gazelor reziduale cu recuperarea produselor utile", III, 1986.
5. COCHECI, V., BURTICĂ, G., DURACU, S., Simpozion „Zeoliții în tehnologia modernă", I. P. Iași, 1987, sub tipar.
6. ROMAN, I., ș.a., Lucrările I-lui simpozion tehnico-științific „Zeoliții în tehnologia modernă", Iași, 1983, p. 384.
7. LIN, J. T., CONELL, D. G., Anal. Chem., 52, nr. 4, 1986, p. 830.
8. EVERETT, D. H., Progr. Colloid and Polymer Sci., 65, 1978, p. 103.
9. BELLE, J. P., TZEZOS, M., Jour. W CF, 59, nr. 4, 1987, p. 191.
10. BREZEANU, M., SPACU, P., Chimia combinațiilor complexe, București, 1984, p. 293.
11. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BÂLBĂ, N., NAUM, N., VLĂDESCU, L., RUSU, R., VASILE, A., „Site moleculare zeolitice", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986.

Intrat în redacție: 5.XI.1988

ALECSANDRU PAVEL

Fragilizarea tubulaturii serpentinelor cuptoarelor de rafinărie RC și DAV

În urma acțiunii îndelungate a mediilor agresive și menținerii de lungă durată a tubulaturii de cuptor la temperaturi ridicate și presiuni înalte, microstructura oțelurilor utilizate este afectată de modificări considerabile, care se regăsesc în micșorarea caracteristicilor mecanice (inclusiv elastoplastice), în final manifestîndu-se efectele fenomenului de *fragilizare la cald*, respectiv de *fragilitate termică*.

Potrivit literaturii de specialitate [1, 2, 4], se disting: *a)* fragilizarea la cald de *primul tip* — cînd diminuarea în timp a rezistenței mecanice (respectiv rezilienței) a oțelurilor este *reversibilă*, fiind posibilă recondiționarea prin tratament termic adecvat și *b)* fragilizarea la cald de *al doilea tip* — cînd, ca o consecință a formării de microfisuri în masa metalului utilizat, diminuarea în timp a rezilienței și caracteristicilor elastoplastice evoluează *ireversibil*, nemafiind posibilă recondiționarea prin tratament termic.

Distrugerea fragilă de ambele tipuri se poate ivi, de exemplu, la *tubulatura cuptoarelor din instalațiile industriale moderne RC* [2, 3]. Aici, mediul tehnologic de hidrocarburi și hidrogenul, la temperaturi de 530 ... 600°C și suprapresiuni de 20 ... 50 bar, acționînd timp îndelungat asupra metalului de bază (de exemplu, de tipul oțelului H5M — GOST) al elementelor tubulare, provoacă carburarea superficială la suprafața interioară tehnologică, pe o adîncime de 3,5 ... 5,0 mm, în 7 ... 8 ani de exploatare și, de asemenea, provoacă modificări structurale sensibile și ireversibile, soldate cu diminuarea periculoasă a caracteristicilor elastoplastice. Drept consecință, cedarea tabulaturilor în discuție se poate produce, în final, fie prin *coroziunea hidrogenului tehnologic* (blistering la cald → primul tip), fie sub forma *fracturării prin hidrogen tehnologic* (fragilizarea de hidrogen → al doilea tip) [5].

Se cunoaște că, la temperaturi peste 260°C, hidrogenul molecular începe să se descompună, generîndu-se forma sa atomară. Difuzat în masa oțelului, hidrogenul atomar distruge granulele de rezistență Fe_3C și formează metan, conform reacției $Fe_3C + 2H_2 \rightleftarrows 3Fe + CH_4$, care se acumulează în microspațiile intragranulare. În condițiile temperaturilor ridicate de încălzire a mediilor tehnologice, presiunea intragranulară a acumulărilor de metan poate atinge valori imense, generînd tensiuni mecanice considerabile în masa metalului, diminuînd caracteristicile sale de rezistență și provocînd dizlocări ca efect al fisurărilor și blisteringului la cald.

Saturarea cu hidrogen atomar a oțelurilor, respectiv *hidrogenarea* tubulaturii cuptoarelor tehnologice, este un proces *reversibil* (primul tip), starea mecanică cvasiinițială a materialului de bază putîndu-se reface prin tratament termic (cînd se elimină hidrogenul „absorbit" de oțelurile puse în operă). În schimb, atît blisteringul materializat, cît și fisurarea prin hidrogen sînt procese *ireversibile* (al doilea tip).

Și mai riscante sînt efectele materializate, în masa tubulaturilor de cuptor, în condițiile unor concentrații mari de hidrogen sulfurat în mediile tehnologice de hidrocarburi. De această dată, oțelurile pot fi afectate numai *ireversibil* (fragilizare de al doilea tip), coroziunea evoluînd intergranular, conform reacției: $Fe_3C + H_2S \rightleftarrows CH_4 - FeS$. Acest gen de distrugere este extrem de periculos, deoarece determină *cedări intempestive* ale zonelor afectate de coroziunea H_2S [5].

Cu ocazia *opririi forțate, în circumstanțe de avarie majoră*, a unui *cuptor tubular dintr-o instalație tehnologică DAV*, tubulatura rectilinie a serpentinei de radiație $D_e \times s = 273 \times 28$ mm (D_e fiind diametrul exterior, iar s — grosimea nominală a peretelui) a fisurat *longitudinal* pe mai multe ramuri orizontale, aflate în apropierea vetrei cuptorului, după ce — anterior — fusese exploatată timp de circa 50 000 h. Fisurile respective, toate pătrunse și casante, au avut lungimi de peste 350 mm, unele depășind 1500 mm și s-au blocat/amorsat sau chiar propagat în sudurile transversale mijlocii (fiecare ramură de serpentină include cîte două țevi sudate cap la cap). S-au mai constatat fisuri avansate la cîteva coturi de întoarcere (returbenți), cu $s = 28$ mm, executate dintr-un oțel turnat de tip T 15MoCr50 (STAS). În mod normal, serpentina tubulară de radiație a funcționat sub vacuum, la temperatura tehnologică de circa 400°C, țevile fiind executate dintr-un oțel de tip 10MoCr50 (STAS), cu: C = max. 0,15%; Mn = 0,30...0,60%; Si = 0,15... 0,50%; Cr = 4,00...6,00%; Mo = = 0,45...0,65%; P = max. 0,03%; S = max. 0,03%. Țițeiul desalinat prelucrat a avut: densitate → 885 kg/m³; sare → 1,32 kg/vagon; apă → 0,6%; impurități → 0,5%; sulf (total) — 1,2... 2,8%. Crusta de cocs/săruri, depusă în interiorul serpentinei, obtura peste 50% din secțiunea tehnologică, iar oprirea forțată s-a efectuat în condițiile unei viteze de răcire de peste 200°C/h, generatoare a unui șoc termic deosebit de puternic.

În figura 1, se prezintă o țeavă executată din oțelul H5M, care, aflîndu-se într-un cuptor tubular de distilare primară mai mult de zece ani și fiind exploatată îndelungat la temperatură și presiunea ridicate, s-a fragilizat (la cald) și a cedat brusc prin *plesnire longitudinală*. Țeava respectivă s-a avariat *după oprirea (nu prea normală)* pentru revizie și reparare a cuptorului, cînd, datorită răcirii neuniforme a sistemului „perete metalic—crustă de cocs/săruri", în perete s-au dezvoltat solicitări radiale considerabil de mari. De altfel, prin calcule ulterioare de orientare s-a stabilit că, datorită diferențelor de dilativitate, între materialul metalic de bază și crusta de cocs/săruri, cu grosimea de circa 12 mm, la suprafața interioară tehnologică a țevii s-a putut dezvolta — în urma contracțiilor radiale — o apăsare echivalentă unei presiuni interioare de circa 20 de ori mai mare decît presiunea de regim. În prezența crustei, deschiderea inelară (transversală) a crăpăturii a fost de 8...10 mm, iar lungimea sa — de peste 1 000 mm. După îndepărtarea crustei de cocs/săruri, crăpătura longitudinală aproape s-a închis în toate planurile transversale.

În literatură [1], se prezintă rezultatele testării oțelului sovietic de țevi de cuptor H5M (compoziția chimică standard a oțelului H5M: C ⩽ 0,15%; Mn ⩽

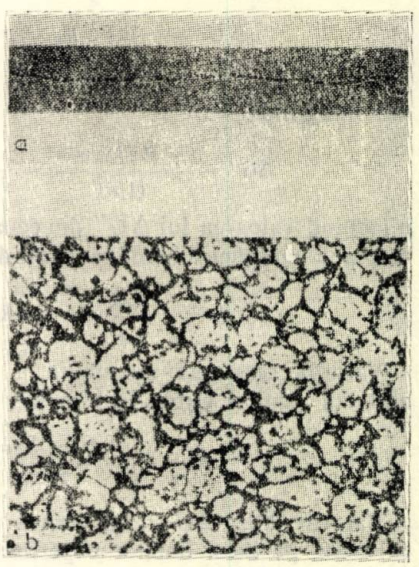


Fig. 1. Plesnirea longitudinală a unei țevi de cuptor *DA*, executate din oțel sovietic H5M (GOST), după funcționarea sub sarcină mai mult de zece ani [2]: *a* — vedere laterală (secvență); *b* — microstructura metalului de bază.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Utilaje și Tehnologie Petroliere.

$\leq 0{,}50\%$; Cr = 4...6%; Mo = 0,45... 0,65%; $S \leq 0{,}03\%$; $P \leq 0{,}03\%$) care, funcţionînd sub sarcină 74 000 h, la temperatura de 549°C şi-a coborît rezilienţa la' numai 235 kJ/m² → 2,4 (kgf. m)/cm². S-a constatat că, după încălzirea probelor corespunzătoare pînă la 704°C, pe o durată de 4 h, rezilienţa oţelului respectiv a revenit la 725 kJ/m² → → 7,4 (kgf.m)/cm², recondiţionarea completă, din acest punct de vedere, realizîndu-se după menţinerea îndelungată (262 h) la temperatura de 510°C, respectiv în condiţii apropiate de cele specifice regimului de exploatare al cuptoarelor tubulare. Se explică, astfel, de ce avariile de tipul celei semnalate anterior (fig. 1) se ivesc foarte rar.

Calea principală de îmbunătăţire a rezistenţei metalului elementelor tubulare de cuptor la acţiunea distructivă, de tipul coroziunii, a hidrogenului tehnologic o constituie preferarea, respectiv alegerea de oţeluri care conţin elemente de aliere (Cr, Mo, V, Ti, W, Nb, Zr) ce formează carburi *mai stabile* decît Fe_3C. Stabilitatea structurală a oţelurilor de tip H5M nu este întrutotul corespunzătoare, mai ales în condiţiile acţiunii de durată a temperaturii ridicate, presiunii şi mediilor de lucru active. Astfel, conform condiţiilor tehnice specifice, oţelurile slab aliate Cr/Mo de tip H5M trebuie să aibă o structură ferito-perlitică (cu perlită lamelară) cu incluziuni (granulare de carburi libere). Or, în condiţiile acţiunii de durată a temperaturii şi solicitării termomecanice, survine sferoidizarea perlitei şi formarea unei reţele uniforme de carburi la conturul granulelor, ceea ce se reflectă în scăderea rezilienţei, a rezistenţei de scurtă durată şi a rezistenţei (de durată) la fluaj.

Măsurile tehnologice principale, care previn cedarea fragilă a ţevilor de cuptor tubular, în general, şi a celor de cuptor tehnologic DAV, în particular, sînt următoarele: *1) îndepărtarea la timp* a depunerilor de crustă pe suprafaţa interioară tehnologică a elementelor tubulare, prin curăţare sau suflare cu abur; *2) răcirea treptată* a cuptoarelor tubulare, cu ocazia opririlor.

Bibliografie

1. DIAKOV, V. G. ş.a., Leghirovannie stali dlia neftehimiceskogo oborudavania. Moskva, Maşinostroenie, 1971.
2. ENTUS, N. R., Trubciatie peci. Moskva, Himia, 1977.
3. PAVEL, A. şi NICOARĂ, Al., Cuptoare tubulare petrochimice. Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze, 1986 (în manuscris).
4. PAVEL, A. ş.a., Siguranţa în funcţionare a utilajelor petrochimice, 1, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1987.
5. PAVEL A., Rev. Chim. (Bucureşti), 1981, 32, nr. 1 şi 2, p. 71—81 şi 176—184.

Intrat în redacţie: 15.III.1988

recenzii

H. BOTTCHER şi J. EPPERLEIN: Moderne photographische Systeme. Wirkprinzipien — Prozesse — Materialien. **Sisteme fotografice moderne. Principii — procese — materiale.** Ediţia a 2-a prelucrată, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988, 328 p.

Cartea se axează pe prezentarea unitară a bazelor ştiinţifice ale diferitelor sisteme fotografice clasice şi moderne, lăsînd pe planul al doilea aspectele aplicative.

Pornind de la principiile generale ale stocării informaţiilor, autorii se ocupă, în detaliu, de stocarea fotografică, de procesele fundamentale ale sistemelor fotografice, definind şi explicînd o serie de mărimi caracteristice.

Sistemele fotografice sînt clasificate în patru grupe mari, după tipul senzorului folosit pentru semnalul optic şi după tipul de proces fotochimic sau fotofizic folosit pentru transformarea semnalului optic într-un semnal adecvat pentru stocare, şi anume: *sisteme fotochimice moleculare*, care folosesc senzori moleculari şi procese fotochimice de transformare a semnalului optic, *sisteme fotochimice cu fotoconductori*, care folosesc ca senzori solide fotoconductoare şi se bazează tot pe procese fotochimice, *sisteme electrofotografice* şi *sisteme electronice* de preluare a imaginii, ultimele două folosind tot senzori fotoconductori care transformă, însă, semnalul optic într-o imagine invizibilă, latentă, sub forma unei distribuţii de sarcini electrice pe suprafaţă. Modul de prelucrare a imaginii latente în scopul vizualizării şi fixării acesteia este cel care deosebeşte ultimele două sisteme între ele. În cazul sistemelor electrofotografice, pe imaginea latentă se fixează, de exemplu, prin interacţiune electrostatică, particule colorate (toner), care au fost încărcate, în prealabil, cu sarcini pozitive sau negative. În cazul sistemelor electronice, imaginea latentă este mai întîi baleiată electronic în tubul unei camere TV de luat vederi, sau cu dispozitive electronice fără tub, bazate pe rastere de senzori din solid fotoconductoare şi, apoi, transformată în semnal optic amplificabil.

Expunerea începe cu sistemele fotografice cele mai simple, vechi ca fotografia însăşi, cu senzori de lumină moleculari, denumite şi sisteme fără argint sau neconvenţionale, unde interacţiunea dintre lumină şi senzor, adică treapta fotochimică primară reprezintă un proces la care participă nivelele discrete de energie ale moleculelor sau ionilor. Dintre acestea, sînt descrise, pe rînd sistemele cu senzori avînd elemente structurale diazo, sistemele fotopolimerice, cele fotofluorescente sau cu complecşi fotosensibili ai metalelor tranziţionale, sistemele organice fotocrome şi sistemele termografice.

Dintre sistemele fotochimice cu fotoconductori, deci avînd ca senzori solide anorganice sau organice, caracterizate nu prin nivele discrete de energie ca sistemele moleculare, ci prin benzi de energie, autorii acordă cel mai mare spaţiu sistemelor clasice cu halogenuri de argint. Proprietăţile fizice şi chimice ale acestora ca solide fotosensibile sînt tratate numai în măsura necesară înţelegerii proceselor fotografice. Pentru aceste sisteme, sînt tratate amănunţit problemele legate de lianţi şi de suportul peliculei fotosensibile, de tehnologia de obţinere a acesteia, de modul de obţinere şi prelucrare a materilelor fotografice existente, atît pentru redarea alb-negru, cît şi pentru cea color.

În acord cu titlul cărţii, autorii se ocupă şi de sistemele electrofotografice, moderne, dezvoltate în ultimele patru decenii, care se bazează pe creşterea fotoconductibilităţii electrice la iluminare a unor straturi fotoconductoare cu sarcini preseparate, vizualizarea imaginii latente cu particule colorate încărcate electric şi fixarea imaginii finale pe hîrtie. Pe lîngă aceste sisteme clasice de electrofotografie, sînt descrise şi o serie de sisteme neconvenţionale, cum ar fi cele cu înregistrare termoplastică, cu migrare a particulelor fotoconductoare, toate cu aplicaţii în tehnicile de copiere a actelor, de microfilme, de formare a plăcilor pentru tipărire offset pe plăci de aluminiu, a inscriptoarelor cu laser etc.

Mai puţin spaţiu este acordat procedeelor electronice de preluare a imaginilor, adică principiilor acestui sistem, stocării videomagnetice, altor posibilităţi de stocare şi reproducere a semnalelor video, digitalizării imaginilor. Interesantă apare, în schimb, comparaţia făcută cu fotografia clasică cu halogenură de argint, pentru care se speră că va putea reprezenta o alternativă viabilă.

Valoarea cărţii este dată atît de prezentarea unitară şi comparativă a tuturor sistemelor fotografice, împreună cu bazele ştiinţifice ale diferitelor metode de înregistrare a imaginii, cît şi de numărul mare de lucrări de specialitate citate la fiecare capitol, care permite cititorului aprofundarea problemelor de interes.

Cartea se adresează mai ales specialiştilor din diferite domenii implicaţi în probleme de înregistrare a imaginilor şi a fost recomandată de autori drept bază de lucru pentru cursul de 2 ani postuniversitar de fotochimie organizat de Institutul politehnic „Carl Schorlemmer" din Leuna Merseburg în colaborare cu fabrica de filme Wolfen.

RODICA MARCHIDAN

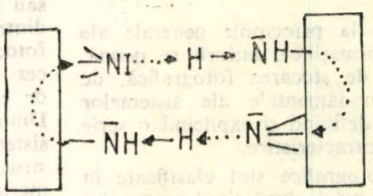
Biotehnologie

I. Biodimerizare

Considerarea structurii biopolimerilor şi a mecanismelor formărilor duce la observarea unor principii structurale caracteristice. Unul dintre cele mai importante este, aşa cum s-a prezentat anterior, principiul monomerismului binar. Existenţa lui este pe cît de surprinzătoare, pe atît de certă. Mai mult, acest principiu are uneori manifestări care impun o reconsiderare atentă a concepţiei noastre asupra structurii unor biopolimeri. Considerarea unei structuri poate fi făcută dintr-un punct de vedere static, adică numai prin studierea legăturilor chimice şi folosirea lor exclusivă ca elemente constitutive ale imaginii asupra structurii biopolimerului. Desigur că în cazul unor biopolimeri (heterobiopolimeri) şi mai ales cînd aceştia au grade foarte mari de polimerizare, acest fel de a proceda pare a fi operaţional, eficient, ducînd la o simplificare aparent logică a numărului de date de structură (şi aşa, foarte mare în asemenea situaţii) şi, deci, permiţînd realizarea unor imagini sintetice, eficiente din punctul de vedere al cunoaşterii imediate. Nu în opoziţie, ci în completarea unui asemenea punct de vedere este criteriul dinamic, al considerării şi a legăturilor fizice implicate în structura biopolimerilor. Considerarea legăturilor fizice (în afara faptului că pentru unii biopolimeri se dovedeşte un factor major, incontestabil, de structură) datorită nivelului lor energetic inferior faţă de cele chimice, ar deschide pentru biopolimeri drumul spre elemente de structură inconstante, labile. În acest sens, este corect că se admită că legăturile fizice mai uşor de stabilit dar, în acelaşi timp, şi de desfăcut constituie un factor mai puţin permanent al structurii biopolimerilor, deci, un element caracteristic nu pentru ceea ce este permanent (static) ci pentru ceea ce este schimbător (dinamic) în structura unui biopolimer. Este adevărat că legăturile fizice au acest caracter mai puţin permanent şi că ele pot varia, în raport cu fluctuaţiile energetice ale mediului, dar tocmai acest fapt le face să devină foarte caracteristice pentru unii biopolimeri. Chiar şi dintr-un punct de vedere mai general, dacă se ţine seama de faptul că biopolimerii sînt elemente constitutive fundamentale pentru biosisteme, este absolut firesc să se caute să se regăsească la biopolimeri, *in nuce*, anumite trăsături ale biosistemelor. Din acest punct de vedere, este potrivit să se considere faptul că biosistemele de la cele mai simple pînă la cele mai complicate (şi de cele mai mari proporţii, cum ar fi biosfera) se caracterizează prin schimbul continuu de materie şi energie cu mediul înconjurător. La nivel molecular (biochimic), acest principiu al schimbului continuu este cunoscut sub numele de metabolism şi ridică problema mecanismelor prin care se realizează. Este, deci, evident că legăturile fizice din structura cel puţin a unor biopolimeri constituie un sistem energetic de interacţiune cu mediul, deci o posibilitate de reacţie a unei structuri vii, faţă de o variaţie (în acest caz energetică). Pentru ca o asemenea variaţie (a schimbului energetic cu mediul) să aibă sensul unei „reacţii vii" a biopolimerului, ar mai fi necesar un element foarte caracteristic biosistemelor, şi anume, sensul acestei variaţii. Adică, o asemenea variaţie ar trebui să fie supusă unei căi informaţionale absolut caracteristice biosistemului, adică, cel puţin într-un caz, să existe un sens fiziologic al stabilirii şi ruperii legăturilor fizice caracteristice ale unui biopolimer. Deci, existenţa unor legături fizice care să facă obiectul unor procese metabolice. Acest fapt pare destul de greu de admis, la prima vedere, întrucît metabolismul este conceput ca decurgînd prin căi metabolice, care fac obiectul de studiu al unor procese biochimice. Deci, reacţia chimică (rupere sau formare de legătură chimică) realizată cu elemente caracteristice biosistemelor (enzime). Totuşi realuarea problemei cu ceva mai multă atenţie duce la descoperirea, chiar lîngă legătura chimică, a unei legături fizice, care uneori poate deveni legătura chimică (şi, deci, intra în competenţa sistemelor enzimatice). Este vorba de legătura de hidrogen (capabilă să devină o legătură chimică coordinativă covalentă). Nu este surprinzător faptul că tocmai o asemenea legătură este susceptibilă de o valorificare metabolică superioară (constituind suportul material al unui flux informaţional caracteristic). Prin natura sa, legătura de hidrogen are unele elemente în comun cu legătura chimică. Legăturile chimice edifică structuri care determină sensuri de circulaţie a energiei informaţionale în cadrul biosistemelor. Stabilirea unei legături de hidrogen, în cel mai general caz posibil, presupune o anumită donaţie de electroni din partea unui element cu o abundenţă de dubleţi neparticipanţi (de exemplu). Acest fapt asociază în mod ireversibil legăturii de hidrogen un sens fizic pe care reprezentările curente nu îl evidenţiază. Este o simplificare prin care se ignoră şi un element dinamic al legăturii de hidrogen (posibilitatea transformării sale în legătură chimică covalentă coordinativă). În privinţa rolului legăturii de hidrogen în structura biopolimerilor şi, mai ales, a rolului ei informaţional, şi a evidenţierii unor principii fundamentale de structură a biopolimerilor (cum ar fi principiul antiparalelismului) este evident că o asemenea reprezentare ar fi, cel puţin pentru unii biopolimerii (ADN – acizii-dezoxiribonucleici), foarte importantă. Reprezentarea N ... H–$\overline{\text{N}}$H–, frecventă în ADN spune că apare o interacţiune între dubletul neparticipant de la atomul de N şi atomul de H legat de ceilalţi atomi de N. Un fapt general care nu duce prea departe. Reprezentarea $-\text{N}\langle \rightarrow \text{H} \rightarrow \overline{\text{N}}\text{H}-$, din contră anticipează şi subliniază sensul posibilităţii de transfer al dubletului către atomul de H şi formare a unei noi structuri $-\overset{\oplus}{\text{N}} \leftarrow \text{H} \leftarrow \overset{\ominus}{|}\overline{\text{N}}\text{H}$ mai polare şi cu sens invers de deplasare a electronilor. Desigur, cînd se pune problema unor deplasări într-un sistem deschis, ca în reacţia:

$$\text{(I)}\quad -\text{N}\langle \rightarrow \text{H} - \overline{\text{N}}\text{H}- \rightleftharpoons -\overset{\oplus}{\text{N}} \leftarrow \text{H} \leftarrow \overset{\ominus}{|}\overline{\text{N}}\text{H}- \quad \text{(II)}$$

fenomenul ar putea să pară că nu are suficientă importanţă, adoptarea structurii I sau II fiind o chestiune relativ simplă, de polaritate a mediului, nivel de energie etc. Dacă, însă, va fi considerată situaţia unor elemente de structură bifuncţionale, cum este cazul bazelor nucleice (purinice şi pirimidinice) din structurile ADN şi ARN bicatenare problema devine cu totul alta; cele două mişcări ale fluxurilor de electroni



putînd închide un ciclu în care circulaţia să fie practic continuă, fără momente de oprire (aşa cum este obligatoriu să se întîmple în cazul trecerilor I → II şi II → I). În această situaţie, viteza fluxului de electroni depinde de drumul parcurs, şi, evident, nu va fi mereu aceeaşi, însă, oricum, mişcarea lor are şanse de a fi continuă. Toate aceste elemente pot fi mult mai uşor sesizate, reprezentînd legătura de hidrogen cu sens: →, indiferent cum s-ar conveni să fie făcută: H → (în sensul donaţiei protonice) sau H ← (în sensul donaţiei electronice a dubletului). În privinţa structurii acizilor nucleici, o asemenea reprezentare ar avea consecinţe importante, pentru următoarele motive: *a*. Se subliniază existenţa principiului monomerismului binar, în forma sa specifică pentru ADN: monomerismul binar transcatenar. Acest monomerism binar îşi relevă, în acest fel, caracterul reciproc: cele două baze au fiecare „iniţiativa" legăturii.
Totodată, în acest fel, concepţia asupra macromoleculei de ADN primeşte un corectiv foarte important: macromolecula este nu ADN mono- ci ADN bi-catenar, singura structură în care există unităţile binare purină–pirimidină, în mod obligatoriu (secvenţial, situaţia reprezintă mai curînd o excepţie decît o regulă). *b*. Se subliniază existenţa, chiar

la nivelul unităţilor, a unui principiu structural al întregii macromolecule. Este vorba de principiul antiparalelismului, care, în mod specific la nivelul unităţilor binare, îmbracă forma complementarismului. Catenele de ADN se cuplează în sensurile 3′ → 5′ şi 5′ → 3′ conform reprezentării:

$$3' \longrightarrow 5'$$

$$5' \longleftarrow 3'$$

Practicarea principiului antiparalelismului, atît la nivelul monomerilor cît şi al întregii molecule, este un nou argument în favoarea considerării moleculei de ADN ca structură bi- şi nu mono-filară. Este de remarcat faptul că acest principiu al antiparalelismului, atît de important pentru structura şi fiziologia acizilor nucleici, implicit pentru biosistem, este foarte important şi pentru principiul monomerismului dimeric (sau al structurii dimere a monomerilor). Mulţi dimeri se caracterizează prin structuri antiparalele şi acest fapt are o deosebită importanţă pentru concepţia asupra edificării polimerilor (de policondensare sau de polimerizare).

c. Se subliniază caracterul informaţional al structurii acizilor nucleici, chiar la acest nivel inferior de structură, scindarea acestor legături de hidrogen, atunci cînd constituie un eveniment fiziologic realizat pe cale biochimică (enzimatică), presupune din partea agentului de scindare prezenţa unui potenţial cognitiv (cel puţin general). Însăşi existenţa pe o anumită lungime a unei catene duplex a unui număr de legături de hidrogen spre dreapta şi al altuia spre stînga precum şi repartiţia acestora constituie, în sine, un act de codificare. În acest fel, exploatarea codului genetic ar putea duce la cuantificări interesante. Prin urmare, considerarea unor legături fizice, în particular a celei de hidrogen, tinde nu numai să complice imaginea structurii biopolimerilor, dar, totodată, să o şi completeze, mai ales în privinţa implicaţiilor fiziologice, pe care trebuie să le considerăm cele mai importante în cazul biopolimerilor. În acest sens, deci în cazul celor mai importanţi biopolimeri, acizii dezoxiribonucleici, a apărut ca factor structural major legătura de hidrogen, tocmai pentru principiul monomerismului dimeric în realizarea formei specifice a căruia s-a manifestat. Legătura de hidrogen, (ca şi celelalte legături fizice, de altfel) atunci cînd nu se găseşte la nivelul unor posibile situsuri de reacţie cu anvelopa energetică a mediului, constituie un element de stabilizare superioară, specifică, a structurii biopolimerilor. Este cazul fenomenului autoasocierii, atît a elementelor structurale ale macromoleculei în interiorul acesteia cît şi a aceloraşi elemente din molecule vecine. În primul caz, se edifică structura internă a biopolimerului. O asemenea situaţie o reprezintă, de exemplu, realizarea structurii de gradul II (helicoidală) a polipeptidelor. Acest lucru este posibil, în special datorită participării legăturii de hidrogen de la nivelul legăturilor polipeptidice. În cel de-al doilea caz, al asocierii moleculelor polipeptidice, respectiv, al realizării structurilor de gradul IV, participarea legăturilor fizice este fundamentală şi nu mai este necesar să se insiste asupra rolului lor. De altfel, considerînd o catenă polipeptidică, oricare ar fi ea, nu se poate să nu se remarce faptul că personalitatea ei este rezultatul a două linii structurale, ambele dependente de radicalii substituenţi. Este vorba de:

I. Variaţia efectelor electronice în cadrul legăturii peptidice ca urmare a influenţei radicalilor substituenţi;

II. Variaţia posibilităţilor de interacţiune în mediu prin radicalii substituenţi.

Se poate spune, prin urmare, că, aşa cum legăturile fizice au dus la precizări generale specifice ale structurii biopolimerilor, ele au fost capabile să ducă şi la interacţiuni foarte specifice evidente pentru rolul fiziologic al unor biopolimeri (cum este cazul ADN), unde au constituit elemente funcţionale de subliniere a principiului monomerismului dimeric.

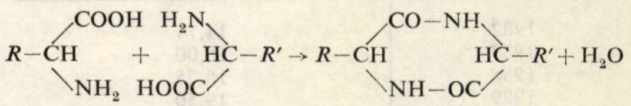
Revenind la existenţa acestui principiu evident la unii biopolimeri la nivel structural, evident la alţii la nivel funcţional, pentru moment inaparent la alţi biopolimeri, este necesar să se privească existenţa lui dintr-un punct de vedere foarte concret, material: existenţa în natură a biodimerizării cu consecinţa sa cea mai importantă — formarea biodimerilor. Chiar şi considerarea formării lor ca prim act elementar al procesului biopolimerizării necesită o examinare mai atentă. Biodimerizarea constituie primul moment al biopolimerizării. Ea este momentul care separă material starea monomeră de starea polimeră şi reprezintă, deci, limita dintre două situaţii structurale foarte diferite.

Acest prim moment este marcat, în cele mai multe situaţii, de o anumită oprire, ca o expresie a inerţiei stării monomerice, care tinde să se opună viitoarei sale deveniri. În funcţie de natura biopolimerului, acest moment este mai scurt sau mai lung, în unele situaţii el devenind indefinit de lung (adică biodimerul rămîne ca atare şi nu mai avansează pe calea biopolimerizării). Aceasta este o problemă nu numai de mecanism, de nivel energetic de desfăşurare a procesului, ci, în primul rînd, este o problemă de structurare specifică a biopolimerului şi, prin el, a biosistemului. Biodimerizările pot fi de multe feluri, şi, în natură, se cunosc foarte multe asemenea procese. Unul şi acelaşi tip de biomoleculă poate urma, în principiu, două sau mai multe tipuri de dimerizare. Cu toate acestea, pentru anumite tipuri în natură, în sens fiziologic, se practică numai un singur tip de dimerizare. Aşa este, de exemplu, cazul condensării aminoacizilor. Ea poate avea loc după schema unui lanţ deschis:

$$H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH + H_2N-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-COOH + H_2O$$

Rezultatul, un dipeptid, este capabil de a continua procesul policondensării. Dar, în afara acestei scheme de reacţie, mai este posibilă şi dimerizarea antiparalelă (ciclică):



Acest tip de reacţie închide, chiar de la început, lanţul policondensării, prin realizarea unei structuri ciclice. De remarcat faptul că o asemenea desfăşurare a procesului cu stabilizarea fragmentelor mici este caracteristică unui mediu foarte bogat în energie (presiune şi temperatură ridicată), ceea ce nu constituie o situaţie compatibilă cu condiţiile biotice. Cu toate acestea, multă vreme s-a discutat posibilitatea ca structura proteică să fie edificată din asemenea unităţi ciclodimerice (teoria dicetopiperazinică). În domeniul biodimerizării se întîlnesc mecanisme foarte diferite care exploatează, practic, toate posibilităţile de reacţie ale moleculelor. Există dimeri rezultaţi prin dimerizarea derivaţilor etilenici la structuri ciclobutanice (acidul truxilic), dimerizări prin sinteză dienică (absintolul) dimerizări oxidative (protoactinorhadina), fotodimerizări (bazele pirimidinice expuse la iradiere cu lumină ultravioletă), dimerizări prin condensare deschisă (formarea biozelor), dimerizări dehidrogenante (cistină-cisteină) etc. Toate acestea reprezintă situaţii fiziologice. În unele dintre aceste cazuri, finalitatea biochimică (structurală sau funcţională), dacă poate fi vorba despre ea, este evidentă.

M. ZAMFIR

conjunctură economică

Prognoza cererii şi preţului ţiţeiului

Prognoza a fost întocmită de Gas Research Institute (GRI) din Washington, avînd orizont de timp anul 2010. În ceea ce priveşte prognoza preţului ţiţeiului, s-a ţinut seama de influenţa acestuia datorată a trei factori independenţi, şi anume: pe termen scurt — corelaţia preţului, faţă de anul anterior, pe termen mediu — evoluţia previzibilă a disponibilului mondial de ţiţei balanţată cu cererea şi pe termen lung — strategia probabilă a stabilirii preţului de către ţările exportatoare de ţiţei.

Evoluţia probabilă a cererii şi disponibilului de ţiţei pe termen mediu (1990—1995) este afectată, în general, de răspunsul la politicile şi infrastructura de extracţie/prelucrare existente. Pe termen lung (1995—2000), strategiile avute în vedere de ţările membre OPEC vor afecta preţul ţiţeiului în condiţiile individuale ale fiecărui furnizor de ţiţei. Tabelul 1 prezintă proiecţia preţului ţiţeiului, luînd ca bază preţul din anul 1986. Tabelul 2 redă evoluţia preţului produselor prelucrate din ţiţei.

Tabelul 1

PROGNOZA PREŢULUI ŢIŢEIULUI ACHIZIŢIONAT DE RAFINĂRIILE DIN S.U.A. ÎN PERIOADA 1986—2000

Anul	Preţ, Dolari/bbl
1982	14,74
1987	18,00
1988	18,75
1989	19,50
1990	20,00
1995	22,50
2000	27,00

Tabelul 2

PREŢURI MEDII LA PRODUSE PETROLIERE ÎN S.U.A., ÎN PERIOADA 1986—2000, DOL./BBL

	1986	1990	1995	2000
Combustibil rezidual	14,30	19,57	23,33	26,81
Combustibil distilat	19,20	25,96	28,16	32,66
Combustibil avioane	22,26	27,72	29,61	34,33
Benzină	39,25	44,47	48,24	53,33

Acestea se bazează pe prognoza preţului din tabelul 1 şi pe datele de prognoză tehnologică a schemelor de prelucrare a ţiţeiului în rafinării. Consumul mondial de ţiţei (redat în tabelul 3) permite constatarea că, în ţările industrializate, cererea de ţiţei va creşte uşor; cu un ritm mediu anual de 0,3% comparativ cu o creştere a PNB de 2—3% anual, performanţă ce se datorează măsurilor de restaurare şi economie de petrol, luate la începutul anilor '70 În perioada luată în considerare în elaborarea prognozei, în ţările în curs de dezvoltare cererea de ţiţei va fi mult mai mare decît în ţările industrializate, cererea depinzînd esenţial de preţul ţiţeiului; în perioada 1986—1995, creşterea anuală a consumului de ţiţei va fi de 2%.

Tabelul 3

PROGNOZA CERERII/OFERTEI MONDIALE DE ŢIŢEI PE PERIOADA 1986—2000, MI BBL/ZI

	1986	1990	1995	2000
Consum				
S.U.A.	15,56	16,14	16,72	17,69
Europa occidentală	7,76	6,60	6,54	7,18
Japonia	4,42	4,03	3,89	4,87
Rest OECD	6,69	8,11	8,35	8,80
Restul lumii	12,02	12,90	14,32	16,01
Ţări socialiste	13,48	13,98	14,75	15,69
Total consum	59,93	61,76	64,56	70,27
Oferta				
Canada	1,80	1,72	1,66	1,56
S.U.A.	10,24	8,97	7,84	7,24
Europa occidentală şi ţări non-OPEC	13,09	14,50	13,55	13,22
Iran	1,89	2,63	3,60	4,41
Arabia Saudită	5,14	5,38	6,12	9,48
Alte ţări OPEC	12,41	13,70	16,74	19,34
Ţări socialiste	15,02	14,86	15,05	15,02
Total ofertă	60,19	61,76	64,58	70,27

Pe totalul ţărilor capitaliste, consumul de ţiţei va creşte cu 0,8% în perioada 1986—1995. Din cauza diminuării rezervelor, se poate prevedea un declin al producţiei de ţiţei din S.U.A. Acelaşi declin este previzibil şi pentru producătorii de ţiţei din Europa occidentală şi din ţările non-OPEC, din cauza costurilor de extracţie mai mari. Ca urmare, aprovizionarea cu ţiţei a ţărilor capitaliste dezvoltate va scădea cu 1,0% anual, în întreaga perioadă 1986—1995.

Efectul net al acestei situaţii este accentuarea diferenţei de producţie dintre ţările OPEC şi non-OPEC ce va face ca excedentul de necesar să fie acoperit uşor de către ţările OPEC, principala zonă furnizoare de ţiţei fiind Orientul Mijlociu. Ţările din această zonă rămîn interesate să recupereze pierderile anterioare şi să achite datoriile externe sau să-şi refacă situaţia economică după războaiele din zonă. Ca urmare a acestei dinamici a fluxului de ţiţei, ţările exportatoare vor putea să crească preţul ţiţeiului cu o rată de 2,4% mediu anuală în perioada 1990—1995. Pe perioadă lungă de timp, rămîne evident rolul ţărilor OPEC în livrarea de ţiţei către ţările capitaliste industrializate. În perioada 1982—2000, producţia de ţiţei a ţărilor OPEC se va dubla, de la 19,4 mil. bbl/zi la 33,2 mil. bbl/zi. Va creşte progresiv, rolul ţărilor OPEC din Orientul Mijlociu în totalul ţiţeiului produs, ponderea acestora ajungînd la 75%.

La nivelul anului 1995, OPEC va produce 26 mil. bbl/zi, mai mult de 22 mil. bbl/zi ce reprezintă limita stabilită de specialişti, ca semn de revenire la dominaţia OPEC pe piaţa mondială a ţiţeiului. La nivelul anului 2000, ţările OPEC vor produce 33 mil. bbl/zi mai mult decît au produs înaintea anului 1978, OPEC fiind în stare să exercite presiune considerabilă asupra preţului ţiţeiului. Se detaşează poziţia unora din ţările membre OPEC (Iran, Irak, Emiratele Arabe Unite, Arabia Saudită) care pot să-şi exercite influenţa atît asupra preţului mondial al ţiţeiului, cît şi în cadrul ţărilor producătoare de petrol din OPEC. În perioada 1995—2000, preţul real al ţiţeiului se apreciază să ajungă la aproximativ 20 dol/bbl; pentru a se asigura un anumit beneficiu la extracţia ţiţeiului şi ţinîndu-se seama şi de inflaţie, preţul ţiţeiului

va trebui să crească cu 2% anual, din care în țările OPEC creșterea va fi de 3,7%.
Principalele incertitudini la elaborarea acestei prognoze sînt prezentate de perturbațiile posibil de survenit în structura resurselor energetice: limitarea disponibilului unora dintre aceste resurse poate solicita cantități suplimentare de țiței. Un alt factor de incertitudine poate fi constituit de descoperirea și punerea în funcțiune a unor resurse noi energetice. Prețul țițeiului, la rîndul său, poate fi o sursă de incertitudine; dinamica acestuia se poate abate de la traiectoriile preconizate, după cum nu ar fi imposibilă și o variere ciclică a acestui preț.

Hydrocarbon Processing, apr. 1988, 67, nr. 4, p. 43.

G.M.

Evoluții pe piața mondială a instalațiilor și tehnologiilor

Firma Chevron Chemical Co va construi o instalație în valoare de 100 mil. dolari pentru fabricarea LLDPE la sucursala sa, Cedar Bayou din localitatea Bayton-Texas. În graficul realizării instalației decizia de construcție s-a luat la mijlocul anului 1988, construcția propriu-zisă va începe a se realiza după un an, iar punerea în funcțiune va avea loc în anul 1991.
Firma Occidental Chemical Corp. (Oxy Chem) intenționează să construiască o instalație în valoare de 40 mil. dolari, destinată producerii a 800 mil. pounds/an dicloretilenă, în localitatea Corpus Cristi, Texas.
Noua investiție va fi realizată în vecinătatea instalațiilor de produse clorosodice preluate de la firma Du Pont. O parte din clorul produs la instalațiile existente va fi destinat sintezei dicloretenei care, la rîndul său, se va transforma, în cea mai mare parte, în clorură de vinil—monomerul policlorurii de vinil. Punerea în funcțiune este programată pentru finele anului 1989, durata construcției fiind de 12 luni.
Capacitatea de producție totală pe care o posedă firma OxyChem este de 8 585 t/zi clor-sodă, din care, pe platforma de la Corpus Cristi, produce 1 260 t/zi clor și 1 420 t/zi NaOH.
Colaborarea dintre firmele Lucky Ltd. din Republica Coreea și firma BF Goodrich Co. se va concretiza în livrarea tehnologiei către firma sudcoreeană pentru realizarea unei instalații de fabricare a clorurii de vinil ce va avea capacitatea de 300 000 t/an.
Instalația de clorură de vinil este programată a fi pusă în funcțiune la sfîrșitul anului 1989 în localitatea Yeochun-City.
Firma Gujarat State Fertilizer Co. Ltd. (GSFC) va construi o instalație de fabricare a caprolactamei cu capacitatea de 50 000 t/an în India. Licența este oferită de firma BASF din R. F. Germania; ingineria aparține firmei Uhde/BASF. Pentru utilajele și echipamentele provenite din India, ingineria va fi elaborată de firma GSFC.
Investiția totalizează 400 mil. DM, din care 70 mil. DM reprezintă serviciile și livrările efectuate de firmele BASF și Uhde. Cea mai mare parte a investițiilor va fi finanțată de India (firma Uhde India). Realizarea proiectului se așteaptă să dureze 3 ani.
Separat de instalația de caprolactamă, dar în cadrul acestui complex, s-a convenit să se realizeze și o altă instalație pentru obținerea unui produs intermediar—ciclohexanonă. Aceasta se va realiza pe baza licenței oferită de firma Polservice Nitrogen Workx din Tarnow-Polonia, procedeu care se aplică deja la instalațiile firmei GSFC. Ingineria pentru instalația de ciclohexanonă este realizată de firma Cora Engineering AG, din Elveția.
Firma Patrola Hellas din Grecia introduce la instalațiile sale din Elefsis un procedeu nou de rafinare pentru a răspunde la presiunea puternică impusă de autorități pentru a reduce cantitatea emisiilor poluante descărcate în atmosferă ca urmare a legislației adoptate de toate țările membre C.E.E. Extinderea tehnologiilor de rafinare va fi încredințată firmei Snamprogetti și include, în special, o instalație de hidrodesulfurare cu capacitatea de 17 500 bbl/zi, o instalație de extracție cu amine, separarea apei sărate și asigurarea utilităților corespunzătoare funcționării instalațiilor.
Firma Royal Dutch și Shell Group au semnat un contract pentru fabricarea polipropilenei prin recurgerea la tehnologia Unipol a firmei Union Carbide. Polipropilena (PP) va fi produsă în cadrul complexului de producție al firmei Deutsche Shell Chem. din localitatea Cologne, R. F. Germamania.
Noua instalație va produce 120 000 t/an PP, începînd cu anul 1989, produsul obținut va fi destinat atît pieței interne cît și exportului.
Firmele Huntsman Petrochemical Corp — S.U.A. și Mitsubishi Corp-Japonia vor asigura ingineria instalației de stiren monomer, cu capacitatea de 900 mil. pounds anual ce urmează a fi construită în localitatea Baton Rouge, în Louisiana-S.U.A. Instalația va fi pusă în funcțiune în anul 1989 și va costa peste 100 mil. dolari, construcția propriu-zisă este încredințată firmei Lummus Crest-S.U.A. care va construi aici cea mai mare instalație cunoscută de sinteză a etilbenzenului/stirenului.
Gozden Technology Inc. (subsidiara firmei American Petrofina Inc) și Kaofu Chemical Corp. din Taiwan au semnat un contract pentru licență și asistență tehnică pentru construcția și operarea unei instalații de fabricare a polimerului pe bază de stiren-acrilonitril cu capacitatea de 10 000 t/an. Instalația va fi amplasată în localitatea Kaoshung-Taiwan.
Phillips Petroleum Co. a selectat tehnologia firmei Santa Fe Brown Inc. pentru obținerea olefinelor necesare la obținerea etilenei. Capacitatea instalației va fi mai mare de 1 mil. pounds/an, firma Phillips devenind, astfel, proprietara uneia dintre cele mai mari instalații de olefine din lume, care include tehnologia Brown. De remarcat, că această instalație este prima care se construiește în S.U.A. în ultimii 10 ani.
Institutul Francez al Petrolului (IFP) a semnat un contract pentru modernizarea instalației de reformare catalitică din localitatea Porto Marghera; rafinăria este situată în apropiere de Veneția și este controlată de firma italiană AGIP Petrol (grupul ENI). Această investiție face parte dintr-un program de modernizare, destinat adaptării rafinăriilor firmei la noile cerințe impuse produselor petroliere pe piață și, îndeosebi, la oferta de benzină fără aditivi pe bază de plumb.
Soluția tehnică la care se recurge în procesul de modernizare vizează, în special, modificarea instalațiilor semiregenerative de reformare, cu scopul de a fi transformate pentru a funcționa în sisteme catalitice regenerative, cu funcționare continuă.
În Australia, este în curs de realizare unul dintre cele mai mari complexe de obținere a LNG (gaze naturale lichefiate).
Proiectul, amplasat în NV-Australiei, va fi terminat în trimestrul al IV-lea 1989. Dată fiind amploarea proiectului, sînt implicate mai multe firme la realizarea lui, precum: Kellogg, Chevron, Reymond Engineers Australia, Wodside Petroleum Ltd., California Asiatic Oil Co, Mitsubishi, Mitsui etc. Proiectul LNG reprezintă cea de-a doua etapă a dezvoltării zăcămintelor de gaz condensat situate off shore în partea de NV a țării. Prima etapă a proiectului, deja realizată, a costat 2,2 mrd. dolari și a avut ca obiectiv obținerea gazului pentru utilizări menajere. Instalațiile vor livra gaze naturale la 189 000 locuințe și 4 700 utilizatori comerciali și industriali din zonă.
Alte 9,8 mrd. dolari vor fi rezervate instalației de LNG care va prelua gazele din zăcămîntul off shore și le va răci la — 161°C, temperatură la care gazul devine lichid. Cu cele două module de refrigerare/lichefiere se poate produce 4 mil. t/an LNG, care va fi livrat, via mare, în Japonia în tancuri cu capacitate de transport de 65 000 t LNG. Mai mult de 6 mil. t LNG vor fi livrate anual tot în Japonia cu tancuri de mai mare capacitate.
LNG este furnizat la 8 beneficiari din Japonia, care-l folosesc, îndeosebi, drept combustibil în centralele electrice pentru a se obține vectori energetici destinați consumului în 60 mil. locuințe și în industrie. Etapa a doua a proiectului se va realiza în 22 de luni.

Hydrocarbon Processing, apr. 1988, 67, nr. 4, p. 23.

M.G.

Creşterea producţiei de gaze naturale

În anul 1987, s-a înregistrat un record în extracţia gazelor naturale; dinamica acesteia, redată în tabelul 1, arată o creştere aproape generală (media 28%), cu o reducere semnificativă (S.U.A. cu 19,7%) şi Olanda (cu 23,20%).

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE GAZE NATURALE ÎN PERIOADA 1978—1987, mrd.Nm³

Ţara	1987	1978	Creştere, %
U.R.S.S.	718,0	372,4	+92,8
S.U.A.	454,0	565,6	−19,7
Canada	83,0	68,1	+21,9
Olanda	72,0	93,7	−23,2
Marea Britanie	44,5	38,2	+16,5
Algeria	43,0	—	—
Indonezia	37,0	23,2	+59,5
Norvegia	28,5	—	—
Mexic	26,5	21,5	+23,3
Total	1 544,5	1 217,1	+28,0

De remarcat eforturile făcute de U.R.S.S. pentru majorarea volumului de gaze extrase, care a ajuns la 718 mrd. m³ în anul 1987, marcînd o creştere de 92,8% faţă de anul de referinţă 1978.

Erdöl, Erdgas, Kohle, nr. 5, mai 1988, **104**, p. 199.

G.M.

O piaţă a fosfogipsului?

În scurt timp, supravieţuirea pe piaţă a multor producători de îngrăşăminte fosfatice din S.U.A. şi din Europa va depinde de posibilitatea acestora de a-şi depozita sau valorifica subprodusele de proces.

Evident că principala problemă este prezentată de fosfogips care, pentru depozitare, necesită suprafeţe din ce în ce mai mari de teren, are potenţial de contaminare radioactivă şi poluează apele freatice cu compuşi ai cadmiului.

Drept reper pentru agravarea condiţiilor de exploatare a instalaţiilor de îngrăşăminte chimice fosfatice, din punctul de vedere al problemelor ce le impune fosfogipsul, este prezentată situaţia din Olanda. Aici, începînd cu 1 iulie 1988, s-au impus limite de descărcare în mediu (care sînt mult mai mici decît era permis pînă acum) a compuşilor de cadmiu conţinuţi în fosfogips. Pînă recent, firmele DSM şi Windmill aveau autorizaţie să depoziteze fosfogips care, anual, să totalizeze o cantitate de 2,2 t/an Cd, respectiv 12 t. După reglementarea guvernamentală, cele două firme vor trebui să-şi reducă, într-o primă etapă, pierderile de Cd în mediul înconjurător la 1,8 şi 3,3 t/an, pentru ca, pînă în anul 1994, să ajungă la 0,6 t/an Cd.

Descărcările de fosfor (din fosfogips) vor fi reduse cu 50% în această perioadă, ajungînd la maximum 17 000 t/an. Reprezentanţii mişcărilor ecologiste consideră aceste limite ca insuficient de reduse, în timp ce specialiştii firmei Windmill le apreciază ca fiind draconice.

Reglementările din Olanda vor fi urmate, desigur, de altele asemănătoare în ţările din Europa occidentală şi de Statele Unite, Africa de Nord, Orientul Mijlociu şi de ţările socialiste, lumea convingîndu-se, din ce în ce mai mult, că nu se mai poate accepta ideea de a produce îngrăşăminte chimice fosfatice cu orice preţ pentru mediul înconjurător şi pentru viaţa oamenilor.

Există mai multe alternative de soluţionare a problemei fosfogipsului, în afara aceleia de a abandona fabricaţia. În primul rînd, se evidenţiază varianta de a folosi ca materie primă rocă fosfatică cu conţinut redus (sau lipsă) de Cd şi Ra. Firma DSM propune să-şi unească forţele cu cele ale firmei Kemira pentru a valorifica roca de înaltă calitate din localitatea Sokkli, pe care firma Kemira intenţionează să o exploateze.

Firma OCP-Maroc aprovizionează cu rocă din localitatea Bov Craa pe fabricantul din Louisiana (Arcadian Geismar) care, pînă în prezent, prelucra rocă provenită din Togo, mai slabă calitativ.

Există şi o alternativă — de a apela la tehnologii de obţinere a îngrăşămintelor fosfatice fără a se ajunge la fosfogips, şi anume, prin atacul nitric asupra rocii fosfatice, în locul tratării acesteia cu acid sulfuric. Procedeele BASF şi Odda sînt dintre cele mai cunoscute procedee de atac nitric. Din păcate, puţini producători apelează la această rută: în ultimii ani, conjunctura nefavorabilă pe piaţa îngrăşămintelor chimice nu a favorizat investiţii noi în instalaţii şi tehnologii şi, astfel, nu s-au putut evidenţia avantajele nete asupra costurilor de producţie a noii tehnologii.

O altă cale de a reduce gradul de poluare al fosfogipsului asupra mediului înconjurător este utilizarea acestuia în economie.

Reciclarea, ca atare, a fosfogipsului în procesele de producţie se face în unele ţări care au lipsă de sulf şi unde subprodusele ce rezultă de la valorificarea fosfogipsului pot fi utilizate în industria cimentului.

Tehnologii mai vechi, ca Muller-Kuhne, tind să fie utilizate în Africa de Sud, China, R. D. Germană. În ciuda cercetărilor intense în acest domeniu, o soluţie clară şi eficientă de extragere a sulfului din fosfogips nu se întrevede încă. Necesarul de capital pentru asemenea procedee este, de cele mai multe ori, prohibitiv, iar costul ridicat al energiei reduce şansa recuperării investiţiilor pe seama beneficiilor. S-a estimat că numai o majorare a preţului sulfului la 300—350 dol./t va face schema recuperării fosfogipsului mai atractivă.

O anumită cantitate de fosfogips se aplică deja pe solul agricol ca amendament, prezentînd şi avantajul suplimentar de a oferi plantelor şi unele substanţe nutritive, ca sulf. Solurile sărace în sulf din NV-Europei şi din unele state din S.U.A. sînt deja tratate cu fosfogips — ca amendament.

În California, fermierii au recurs la folosirea fosfogipsului prin aplicare directă pe solul irigabil.

În ciuda acestor mici succese, agronomii au sugerat că nu se observă creşteri ale productivităţii solului în cazul recurgerii la aplicarea—fosfogipsului, că acesta este o sursă relativ săracă de sulf, iar costul transportului este prea ridicat. În anii bogaţi în ploi, într-adevăr, nu sînt creşteri ale randamentului recoltelor, dar în anii secetoşi creşterea poate fi semnificativă. În comparaţie cu îngrăşămintele chimice convenţionale (ca sulfatul de amoniu, tiosulfatul de amoniu şi sulfbentonita), fosfogipsul nu oferă avantaje evidente.

Industria materialelor de construcţii oferă un domeniu mai larg de utilizări. El a fost deja folosit ca material de construcţii în America de Nord, Europa occidentală şi Japonia. Reprezentativă, în acest sens, este instalaţia pilot din localitatea Freeport, aparţinînd firmei McMoRa şi unde se converteşte fosfogipsul în acid sulfuric şi agregat pentru construcţii (filer), recurgîndu-se la un procedeu dezvoltat prin cooperare între Florida Institute of Phosphate Research (FIRP) şi Davy Mc Kee. Corp. Instalaţia a cunoscut unele dificultăţi tehnologice dar, în prezent, se raportează că instalaţia este în funcţiune.

FIPR este angajată şi în alte proiecte de utilizare a fosfogipsului; cu doi ani în urmă, a prezentat o presă demonstrativă pentru fasonat cărămizi din fosfogips dihidrat, hemihidrat şi amestec cu nisip. Asemenea cărămizi (sau alte forme structurale) îşi pot găsi utilizare în industria chimică, cărămizile fiind rezistente la acţiunea agenţilor corosivi. Construcţia de drumuri mai poate consuma unele cantităţi de fosfogips, mai ales acolo unde lipsesc materialele convenţionale.

La problemele ce le pune fosfogipsul pentru mediul înconjurător se adaugă, în ultimul timp, şi cele ce provin din producerea gipsului — ca subprodus industrial.
Desulfurarea gazelor arse cu ajutorul calcarului sau varului duce la formarea finală a gipsului — ca subprodus. Legislaţia introdusă, de exemplu, în R. F. Germania, privitoare la reducerea cantităţii de SO_2 şi NO_x descărcate în atmosferă a avut ca efect instalarea de scrubere în instalaţiile energetice ce funcţionează pe bază de cărbune sau combustibili petrolieri. Ca urmare, este previzibilă oferta, din ce în ce mai mare, a gipsului — deşeu şi punerea problemei dacă acest deşeu poate fi valorificat.
Piaţa gipsului este o piaţă ciclică, legată strîns de industria materialelor de construcţii. Producţia mondială de gips natural este estimată la 80—85 mil. t/an; în ultimii ani, capacitatea a crescut la 95—100 mil. t/an. S.U.A. şi Canada sînt principalii furnizori, acoperind 16—17% din capacitatea totală mondială. Europa occidentală are o pondere similară, în timp ce R. F. Germania este cea mai importantă piaţă naţională, unde consumul de gips natural a totalizat 2,88 mil. t în anul 1986.
Fosfogipsul este un concurent slab al gipsului natural, este impur, acid, colorat şi umed. Chiar după uscare, mai conţine circa 20% apă, care înseamnă un balast pentru transport.

Phosphorus & Potassium, nr. 155, mai—iun. 1988, p. 25.

G.M.

Cererea de răşini termorigide în S.U.A.

Se apreciază că, pînă în anul 1992, cererea de răşini termorigide din S.U.A. va creşte cu 3,4% anual, ajungînd la 11,4 mil. pounds, ceea ce reprezintă aproximativ 19% din cererea totală de materiale plastice a ţării. Termorigidele continuă să piardă din locul lor pe piaţă, ca urmare a îmbunătăţirilor tehnice în domeniul polimerilor termoplastici. Dar şi în domeniul răşinilor termorigide apar perfecţionări şi îmbunătăţiri ale prelucrării, ce au, ca urmare, stimularea consumului.
Alţi factori care afectează consumul se referă la condiţiile economice favorabile, la progresele tehnologice, la avantajele generale ce la prezintă utilizarea materialelor plastice faţă de cele convenţionale etc.

Din clasa termorigidelor, poliuretanul devine produsul predominant ca utilizări în economie. Dintre domeniile noi de utilizare a acestui tip de polimer, se remarcă industria aviatică şi spaţială şi piaţa transporturilor, care vor face să se extindă consumul de poliuretan, în viitor. Sînt de aşteptat şi îmbunătăţiri ale tehnicii de prelucrare.
De reţinut că segmentele de piaţă corespunzătoare industriei aerospaţiale rămîn destul de restrînse, dat fiind specificul tehnicii militare — principalul beneficiar — ce necesită cheltuieli mari pentru produsele finite.
Industria construcţiilor de maşini rămîne cea mai largă piaţă ce absoarbe peste 50% din cererea totală de răşini termorigide. Următorul sector important este cel al construcţiilor de locuinţe. Avantajele ce le prezintă materialele termorigide pentru construcţia de locuinţe sînt: preţ de cost redus, caracteristici fizico-mecanice bune (rezistenţă la fisurare, duritate), caracteristicile termice corespunzătoare (mai ales rezistenţa la ardere).
Producţia de răşini termorigide este dominată de Dow Chemical, Reichhold şi Mobay. Cererea, în perspectivă, este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

CEREREA DE RĂŞINI TERMORIGIDE ÎN S.U.A., MIL. POUNDS

Tipul	1977	1987	1992	2000	Anual, %	
					87/77	92/87
Fenolice	1 389	2 744	3 200	4 075	7,0	3,1
Poliuretanice	1 962	2 715	3 355	4 500	3,3	4,3
Ureomelaminice	1 102	1 542	1 800	2 250	3,4	3,1
Poliester nesaturat	1 043	1 305	1 550	1 940	2,3	3,5
Alchidice	753	750	745	740	—	—0,1
Epoxidice	248	332	400	510	3,0	3,8
Alte termorigide	128	268	350	485	7,7	5,5
Total	6 625	9 659	11 400	14 500	3,8	3,4

Hydrocarbon Processing, iun. 1988, 67, nr. 6, p. 19.

G.M.

tehnico-ştiinţifice

Îmbogăţirea în oxigen în procedeul Claus de recuperare a sulfului

Procedeul Claus este cel mai utilizat procedeu pentru tratarea gazelor ce conţin H_2S, gaze naturale sau efluenţi gazoşi proveniţi din procese industriale şi petrochimice. Pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat, iniţial, se oxida cu oxigen, într-o singură treaptă de reacţie, pentru a se obţine sulf elementar. Mai tîrziu, în procedeul Claus-modificat, reacţia se petrecea în două trepte.
În prima treaptă, 1/3 din H_2S este oxidat în cuptor (reactor) pentru a da SO_2; în cea de-a doua treaptă, SO_2 format reacţionează cu H_2S pentru a da sulf elementar. Apa rezultă sub formă de vapori ca subprodus de fabricaţie în ambele variante tehnologice.
Sînt posibile mai multe variante de proces, în funcţie de concentraţia H_2S în gazul de alimentare; uzual, acesta variază între 10 şi 100%.

Procedeul Claus. În reactor, gazul de alimentare este amestecat cu aer corespunzător transformării a 1/3 în SO_2. Impurităţile din gazul de alimentare sînt distruse în această primă fază de reacţie. Temperatura de reacţie se menţine între 950—1 250°C.
După recuperarea căldurii, sulful elementar din efluentul gazos se recuperează în condensator. Gazul ce părăseşte condensatorul este apoi reîncălzit pentru a reacţiona, în continuare, cu H_2S în prezenţa unui catalizator.
Randamentul de recuperare a sulfului în acest singur stadiu de conversie catalitică este de 75—90%.
Procedeul Claus este destinat, îndeosebi, depoluării gazelor, devenind astfel un procedeu de control al proceselor de poluare. În toată lumea, sînt în funcţiune peste 400 de instalaţii tip Claus, avînd, în general, aceeaşi structură tehnologică: preîncălzitor, convertor catalitic şi condensator.

Convertorul este operat la temperatura de ieşire a gazului, care se stabileşte cu 10°C mai mare decît punctul de rouă al sulfului. Cînd reacţia are loc în două trepte, în primul convertor se lucrează la temperatura de 330°C, pentru a se asigura hidroliza completă a CS, CSH conţinute în efluentul gazos. În cel de-al doilea convertor, temperatura gazului la ieşire este de 240—260°C; dacă se înseriază şi cel de-al treilea convertor, atunci temperatura de operare se situează între 180—220°C.
Condensatoarele de sulf sînt operate la cea mai joasă temperatură posibilă, mai ales în partea finală a instalaţiei.
În final, abgazele din instalaţia Claus sînt incinerate pentru convertirea urmelor de compuşi cu sulf la SO_2. În funcţie de reglementările locale privitoare la protecţia mediului înconjurător, abgazele sînt incinerate înainte de a părăsi condensatorul final. Dacă reglementările sînt foarte severe, se poate proiecta

un sistem de tratare a abgazelor pentru reducerea conţinutului de sulf.

Îmbogăţirea cu oxigen. Tehnica care a început să fie privită cu multă atenţie în ultimii ani, în cadrul tehnologiei Claus, este aceea a îmbogăţirii în oxigen.

În mod normal, aerul este introdus în sistem pentru a aduce în reacţie cantitatea de oxigen necesar desfăşurării acesteia. Ca urmare, un volum considerabil de gaz inert — ca azot — este introdus şi vehiculat în sistem. Cînd conţinutul în oxigen este mai mare, prin înlocuirea unei părţi din aer cu oxigen, volumul gazului inert se reduce sau, la limită, poate fi eliminat complet.

Debitul maxim de gaz ce circulă prin instalaţia Claus este limitat din considerente hidraulice, de tipul căderii totale de presiune admise. Gazul natural, la rîndul său, este limitat ca debit de presiunea acceptată în arzător, care este apropiată de cea atmosferică, şi anume, de 0,50—0,75 bari. Această presiune a fost aleasă astfel încît să prevină temperaturile ridicate de reacţie.

În instalaţiile existente, înlocuirea unei părţi din catitatea de azot cu oxigen permite majorarea debitului de gaz acid alimentat în sistem, crescînd astfel capacitatea de producţie a instalaţiei. În instalaţiile noi, înlocuirea aerului cu oxigen reduce dimensiunile acesteia — la capacitate similară cu cea convenţională — concomitent cu reducerea fondurilor de investiţie. Unităţile de tratare a gazelor reziduale pot fi mai mici ca dimensiuni, urmarea fiind şi reducerea pierderilor de gaze în atmosferă. Evident că sînt diminuate şi costurile pentru construirea şi operarea incineratoarelor.

Una din restricţiile creşterii concentraţiei de oxigen din sistem este creşterea temperaturii de reacţie, care poate afecta integritatea materialului refractar din cuptor a cărui calitate acceptă o temperatură maximă de 1 550°C; pe de altă parte, creşterea temperaturii permite tratarea unor materii prime mai sărace în hidrogen sulfurat. Fără a modifica instalaţia, este posibilă o îmbogăţire în oxigen de 28—30%.

Alţi factori restrictivi ai gradului de îmbogăţire cu oxigen pot fi: capacitatea arzătorului, capacitatea boilerelor de a prelua energia termică reziduală, posibilitatea de tratare a abgazelor.

Creşterea eficienţei recuperării sulfului. Un alt avantaj al îmbogăţirii în oxigen se crede că este creşterea eficienţei totale de recuperare a sulfului. Un studiu recent de simulare a condiţiilor de reacţie a fost efectuat în localitatea Calgary-Alberta (Canada) şi a luat în considerare trei calităţi de alimentare a instalaţiei cu gaze: gaze bogate — cu 90% H_2S, mediu concentrate — cu 50% H_2S şi sărace, cu conţinut de 20% H_2S şi care au fost puse să reacţioneze cu aer al cărui conţinut în oxigen a variat de la 10 la 100%.

Dacă această simulare a verificat avantajele cunoscute ale procedeului cu aer îmbogăţit, randamentul de recuperare a sulfului nu a cunoscut, în schimb, o creştere semnificativă. Eficienţa conversiei sulfului, determinată în condiţiile funcţionării cu aer cu concentraţia de 21% oxigen şi cu 100% oxigen în sisteme tehnologice cu 2 şi 3 trepte catalitice este prezentată în tabelul 1. Studiul menţionat a concluzionat că, din punct de vedere termodinamic, creşterea maximă a randamentului de recuperare a sulfului, ca urmare a creşterii concentraţiei oxigenului în gazul de combustie, este limitată la 0,2% în reacţia cu 2 trepte şi 0,1% în instalaţia ce funcţionează în 3 trepte de conversie.

Tabelul 1

EFICIENŢA CONVERSIEI SULFULUI ÎN CEL DE-AL DOILEA ŞI AL TREILEA CONVERTOR, % DIN DEBITUL TOTAL

	Aer cu 21% O_2		100% O_2	
	cin.	echilib.	cin.	echilib.
Convertizorul secundar:				
Alimentare bogată				
— convertizor	98,13	98,28	97,92	98,10
— recuperator	97,19	97,76	97,75	97,81
Alimentare medie				
— convertor	97,72	98,03	97,51	97,83
— recuperator	97,00	97,32	97,14	97,45
Alimentare săracă				
— convertor	97,26	97,29	97,10	97,10
— recuperator	95,97	98,00	96,10	96,23
Al treilea convertor:				
Alimentare bogată				
— convertor	99,19	99,24	99,13	99,23
— recuperator	99,00	99,05	99,05	99,16
Alimentare medie				
— convertor	99,09	99,12	98,97	99,09
— recuperator	98,83	98,86	98,83	98,85
Alimentare săracă				
— convertor	98,86	98,86	98,84	98,85
— recuperator	98,40	98,40	98,50	98,51

Notă: cin = limitări de ordin cinetic în reactor (convertor); echilib. = reacţie la echilibru în convertor.

Procedee industriale. Primul procedeu comercial cunoscut pentru a funcţiona cu oxigen îmbogăţit a fost procedeul COPE, aplicat din anul 1985 în rafinăria firmei Conaco, din localitatea Lake Charles, în S.U.A. Procedeul COPE, oferit, în prezent, de firma Air Products & Chemicals Inc. din Allentown, PA., a fost dezvoltat iniţial în colaborare cu Goor, Allison & Associates Inc. Procedeul denumit COPE (Claus Oxigen-Base Process Expansion), a fost elaborat la cererea firmei Conaco, ce dorea creşterea capacităţii de producţie a instalaţiei sale, ca urmare a schimbării calităţii materiei prime.

Principala particularitate a procedeului este aceea că poate funcţiona cu concentraţie maximă (de 100%) de oxigen, fără a fi nevoie să fie schimbate cărămizile refractare din cuptor. Se poate lucra cu o concentraţie atît de ridicată în oxigen deoarece instalaţiei i s-au adus două modificări importante. Prima modificare constă în aceea că un flux de reciclu este folosit pentru controlul temperaturii de ardere în limite de siguranţă, iar cea de-a doua, un arzător special proiectat este folosit exclusiv în acest proces. În realitate, arzătorul este proiectat pentru a vehicula patru calităţi de gaze: gaze acide, aer, oxigen şi gaz recirculat.

La rafinăria firmei Conaco, procedeul COPE s-a aplicat în două cazuri: pentru creşterea capacităţii de producţie (cu 85—100%) şi pentru eliminarea locurilor înguste, la o altă instalaţie (din localitatea Champlin); rezultatele aplicării celor două variante sînt redate în tabelul 2. În instalaţiile noi, se estimează că prin recurgerea la procedeul COPE, investiţiile iniţiale pot fi reduse ca volum cu 30—35%, comparativ cu procedeul convenţional, ce foloseşte aerul pentru oxidarea H_2S.

Procedeul COPE duce la reducerea volumului investiţiilor, din cauza dimensiunilor mai mici ale instalaţiei (tabelul 3).

— *Procedeul Union Carbide* este dezvoltare proprie a celui cunoscut sub denumirea de procedeul Claus. Tehnologia firmei Union Carbide s-a impus îndeosebi în Canada, unde sînt în prezent două instalaţii în funcţiune. Una dintre acestea, amplasată la firma Shell, a fost folosită ca instalaţie demonstrativă în anul 1987. La această instalaţie, care are capacitatea de 600 t/zi, există unele probleme de tipul: insuficienţa capacităţii suflantei de aer, un flux excesiv de abgaze, temperatură redusă de reacţie în convertor, afectînd funcţionarea normală a instalaţiei.

Tabelul 2

PERFORMANȚELE INSTALAȚIILOR FOLOSITE ÎN PROCEDEUL COPE

	Conaco		Chamnplin	
	COPE	convențional	COPE	convențional
Gaz de alimentare:				
H_2S	89	89	73	68
NH_3	0	0	6	7
CO_2	5	5	7	9
Concentrație în O_2, %	54	21	29	21
Sulf recuperat, t/zi	126	108	81	66
Temperatura la ieșire din boiler, °C	405	360	—	—
Temperatura de reacție, °C	1379	1301	1399	1243
Presiunea de reacție, bari	0,66	0,66	0,52	0,84

Tabelul 3

INVESTIȚIILE NECESARE REALIZĂRII A DOUĂ INSTALAȚII DE RECUPERARE A SULFULUI ÎN CAZUL RECURGERII LA PROCEDEUL COPE ȘI CONVENȚIONAL, MIL. DOLARI

	COPE	Convențional
Faza Claus	5,7	8,8
Instalația de tratare a abgazelor	4,3	6,0
Instalațiile conexe	2,2	3,5
Total	12,2	18,3

Cînd s-a apelat la tehnologia cu aer îmbogățit, oxigenul se aproviziona dintr-un rezervor cu oxigen lichid. Raportul dintre oxigenul evaporat din rezervor și debitul de oxigen din aer se controlează electronic, corectîndu-se în funcție de condițiile din reactor.

— *Procedeul Claus Plus*, a fost dezvoltat de firma American Combustion Inc. din Norcross, S.U.A. și introdus în practica industrială de Big Three Industrial Gas Inc. din Houston, Texas. Procedeul Claus Plus nu este esențial diferit de COPE sau de procedeul Union Carbide. Cea mai mare diferență o constituie o fază termică secundară, care include cuptorul de reacție, boilerul pentru energia reziduală și condensatorul.

Altă caracteristică a procedeului este folosirea unui arzător brevetat (Pyretron-American Combustion), care asigură controlul mai multor tipuri de materii prime (gaz acid, oxigen, aer, apă etc.). Recurgînd la acest tip de arzător și la combustia în două trepte a materiilor prime sărace, se are grijă ca să fie cît mai redusă concentrația substanțelor contaminante (de tipul NH_3).

Există mai multe moduri de operare a ambelor cuptoare la care se poate recurge în funcție de concentrația hidrogenului sulfurat din materia primă. În prima treaptă, se recuperează aproximativ 70% din canttiatea totală de sulf. Gazul din condensator este apoi alimentat în cel de-al doilea cuptor de reacție, împreună cu oxigenul rămas să încheie reacția Claus. Sulful este recuperat de aici într-un condensator. Aproximativ 15% din sulful total se recuperează în acest stadiu, ridicînd randamentul total la 80—85%.

După ce a părăsit cel de-al doilea condensator, gazul trece la faza de conversie catalitică convențională. Aceasta, ca și cea de tratare a abgazelor nu trebuie să fie modificată în nici un fel.

Așa cum s-a menționat, avantajele procedeului Claus Plus sînt: investiții mai reduse cu cel puțin 15% la instalațiile noi, nu sînt necesare opriri pe perioade lungi pentru conectarea și realizarea noilor modificări (instalațiile ce se adaugă se realizează în timp ce vechea instalație este în funcțiune) și o flexibilitate mai mare a noului procedeu.

— *Procedeul BOC* aparține firmei BOC Ltd. din Anglia și adaugă pînă la 25% oxigen în gazul de combustie. În dezvoltarea ulterioară, se poate lucra și cu 100% oxigen. Procedeele firmei BOC sînt cunoscute și sub denumirea de Double Combustion Process și Side Stream Burner Process.

Procedeul cu dublă combustie este similar procedeului Claus Plus, în care combustia H_2S se petrece în două trepte. Cînd se modernizează instalațiile existente, este necesară amplasarea unui boiler suplimentar pentru recuperarea energiei termice reziduale. Se montează, de asemenea, un condensator și un arzător nou de oxigen/gaz acid. Modificări minore sînt de așteptat și în instalația de tratare a abgazelor. Ca și în procedeul cu dublă combustie, procedeul Side Stream Burner poate opera cu oxigen pur. În acest ultim procedeu, materia primă care conține H_2S se introduce, parțial, într-un arzător suplimentar anexă a unui reactor tip Claus convențional. Aici H_2S este ars pentru a da SO_2. Temperatura în această fază se controlează prin răcirea și reciclarea unei cantități din gazul rezultat din reacție. Cantitatea de gaz ce rămîne nearsă se returnează în fluxul principal de materie primă de la cuptorul Claus convențional, unde se tratează, în continuare, pentru separarea compușilor cu sulf, prin reglarea corespunzătoare a raportului H_2S/SO_2 cerut de reacția Claus.

Sulphur, nr. 195, mart.—apr. 1988, p. 24.

G.M.

Opțiuni pentru etanșarea utilajelor în mișcare

Există două concepții după care se proiectează sistemele de etanșare a echipamentului mecanic: etanșarea mecanică și cea prin compresiune. Etanșarea mecanică este practicată relativ recent, cea prin compresiune, mai veche, continuă să fie foarte răspîndită.

Proiectarea etanșării prin compresiune are la bază o structură fibroasă a unui material de etanșare, impregnat cu un lubrifiant. Materialul fibros se fasonează sub formă filiformă, de mare lungime, sub formă de bobine sau role, eventual împletit și tăiat în bucăți mai mici sau profilat sub formă de inele. Secțiunea transversală a inelului depinde de diametrul axului ce urmează a se etanșa și al casetei de montaj.

Deoarece materialul este comprimat și deformat, cînd vine în contact cu axul rotativ, pentru a se crea astfel bariera necesară în calea fluidului de etanșat, orice concept de material de etanșare trebuie să ia în considerare fricțiunea și uzura.

Sistemele de etanșare pot fi realizate din materiale diferite, împletite, țesute (din materiale ca azbestul, cauciucul etc.) fiind acoperite în exterior cu folie de Al, Pb, cauciuc. Materialele plastice folosite la etanșare sînt amestecate, în masa lor, cu fulgi de azbest și adezivi. În categoria materialelor de etanșare pot fi cuprinse și fibrele de celuloză, cînepă, bumbac etc.

În trecut, cele mai multe sisteme de etanșare se realizau din azbest (mineralul tip Chrysatil), iar în cazul contactului cu fluide puternic ionizate, ca acizii minerali, se folosea un sortiment de azbest albastru, tip Crocidolit. Azbestul a fost materialul care răspunde celor mai multe cerințe de etanșare. Situația sa s-a schimbat complet după anul 1986, cînd U. S. Environmental Protection Agency a propus ca în 10 ani să se înlocuiască azbestul — ca material de etanșare — din cauza pericolului ce-l prezintă pentru sănătatea oamenilor. Mulți specialiști cred că această reglementare va marca sfîrșitul utilizării azbestului în industria din S.U.A. Din fericire, au fost elaborate materiale noi care pot înlocui azbestul, mai ales în condiții de lucru la temperaturi ridicate, și la viteze mari ale axelor rotative. Anumite tipuri de fibre sintetice posedă proprietățile necesare, mecanice, termice și chimice care le fac apte de a fi folosite ca material de etanșare la compresiune. Dintre acestea, pe locul întîi, ca performanțe, se situează fibrele

de teflon. Utilizările lor sînt totuși limitate din cauza densității și compactității mari a suprafețelor fibrelor, ce impun recurgerea la forțe mari de compresiune, pentru a se obține efectul de etanșare dorit.

Polimerul teflonic are tendința să fisureze sau să curgă la rece, defecte mari cînd crește temperatura de lucru. Coeficientul de alungire mare face ca garniturile din teflon să se deformeze excesiv de mult și să se extrudă.

Modificarea proprietăților polimerului de bază prin orientarea macromoleculelor evită unele dintre dezavantajele teflonului, pe această bază, noile tipuri de fibre de teflon au proprietățile fizice de zeci de ori superioare teflonului convențional, neorientat molecular. Astfel, rezistența la tracțiune care este de aproximativ 3 000 psi la rășina pură, ajunge la 50 000 psi prin orientarea moleculară; alungirea la rupere se reduce de la 300—400% la 13—14%. Ca urmare, și capacitatea de încărcare a lagărului, fără curgere la rece, crește de la 2 000 la 60 000 psi.

După ce rășina de teflon a fost prelucrată sub formă de fibre, acestea se lubrifiază cu teflon coloidal și siliconi, rezultînd, în final, un material de etanșare cu proprietăți mecanice superioare și coeficient de fricțiune redus.

Asemenea materiale sînt rezistente la contactul cu acidul azotic la fierbere, apă regală etc. Ca proprietăți negative, fibrele de PTFE pură au un coeficient de expandare ridicat, de multe ori mai mare decît cel corespunzător metalelor cu care vin în contact. De exemplu, dacă o pompă etanșată cu PTFE pură este pusă în funcțiune la temperatura mediului, se poate ajunge la o creștere a temperaturii axului peste valoarea normală, datorată fricțiunii excesive. În final, se poate ajunge la carbonizarea polimerului, după care devine abraziv.

Producătorii de PTFE oferă diferite tipuri de materiale de etanșare, ținînd seama de particularitățile polimerului și de posibilitatea modificării proprietăților acestuia în timp și de obiectul concret la care se aplică. PTFE pură, uscată, fără lubrifiant este limitată ca aplicații la sisteme de închidere ce funcționează în condiții severe de coroziune și la temperaturi de 500°F.

Dacă fibrele de teflon se impregnează cu lubrifiant (PTFE fin dispersată într-un vehiculant, care să-i confere structură coloidală) ele pot fi utilizate ca sisteme de etanșare ce funcționează în condiții foarte severe de temperatură. Rotația pieselor în mișcare, în acest caz nu trebuie să depășească 600 rot/min. și se recomandă ca temperatura să fie invers proporțională cu turația.

Dacă un asemenea material este tratat, în continuare cu silicon (dimetilsiloxan) se reușește dispersarea căldurii de fricțiune. Se poate lucra astfel la turații ale axului ce urmează a fi etanșat la 1 200—1 800 rot/min. (depinzînd și de valoarea temperaturii). Mărimea *p*H-ului se menține, în cazul PTFE ca material de etanșare, la 1—14.

Kevlarul este un material aramidic produs de firma DuPont. Fibrele de Kevlar rezistă la tracțiune pînă la valori de 1/5 din cea a oțelului și la un modul de tracțiune egal cu acesta. Este adevărat că rezistența la tracțiune nu este un parametru apreciat al materialelor de etanșare, dar stabilitatea termică a Kevlarului este remarcabilă, el rezistînd la temperaturi de lucru de pînă la 400°F, apropiindu-se de cea a azbestului.

Fibrele de Kevlar au proprietăți foarte bune la oboseala statică și dinamică și un coeficient de expansiune negativ. Filamentele originale de Kevlar livrate de firma DuPont sînt prelucrate, în continuare, prin impregnare cu teflon coloidal, cu silicon, ca lubrifianți și ca medii de dispersare a căldurii.

Fibrele de Kevlar au o rezistență limitată în mediul acid mineral ionizat și în mediu alcalin puternic, dar o rezistență excepțională la produșii organici ca cetone, hidrocarburi aromatice (benzen, xileni), alcooli alifatici primari și secundari, benzină de avion, combustibili petrolieri, solvenți clorurați ai etilenei etc.

Materialul firmei DuPont rezistă la temperatura de 500°F și în mediu de lucru cu *p*H = 4—11, sau 4—12,5 la temperatura de funcționare a mediului înconjurător. Comportarea materialelor de etanșare din Kevlar în comparație cu alte tipuri de materiale de etanșare este redată în tabelele 1 și 2.

Aternativa fibrelor de sticlă. Dacă filamentele convenționale de sticlă extrudate nu s-au dovedit a fi corespunzătoare ca materiale de etanșare, în schimb, fibrele de sticlă texturizate au avut succes. Primele prezintă o mare fragilitate și abraziune pe care cele texturizate nu le au. Materialul lubrifiat intern cu teflon coloidal reduce duritatea și fricțiunea dintre fibre. Rezistența chimică a acestui material acoperă intervalul de *p*H dintre 3—12 (acizi și alcalii), temperatura maximă la care pot fi utilizate aceste tipuri de fibre este de 500°F. Dacă drept material de etanșare sînt folosite fibrele de sticlă fără teflon coloidal, acestea pot rezista la temperaturi de 1 000°F, păstrîndu-și la această temperatură încă 50% din rezistența inițială de tracțiune.

Tabelul 1

VALORI ALE FACTORULUI PV PENTRU MATERIALE DE ETANȘARE DE NATURĂ DIFERITĂ

Presiunea turația axului, psi/rot./min.	Factorul PV	Temperatura de lucru, °F	Materialul de etanșare: fibre aramidice	fibre celulozice	grafit sau carbon	grafit flexibil	material plastic	plumb	aluminiu	cupru	plumb și plastic	fibre de teflon	fibre acrilice
0—50 52—916	0—45 800	50—150 151—500 501—600 610—750	×	×	× × × ×	× × × ×	× × ×	× ×	× × × ×	× × × ×	×	× ×	×
51—100 916—1885	46 700— 188 500	51—150 151—500 501—600 610—750	×	×	× × ×	× × × ×	×	× ×	× × × ×	× × × ×	× ×	×	× ×
101—174 916—1885	92 500— 328 000	50—150 151—500 501—600 601—750	×		× ×	× × × ×	×	× ×	× × ×	×	×		
175—250 916—1885	160 300— 471 300	50—150 151—500 510—600 601—750			× ×	× × × ×	×	× ×	 × ×	 × ×	× ×		× ×

Tabelul 2

MATERIALE DE ETANȘARE SPECIFICE UNOR CONDIȚII DE FUNCȚIONARE (FASONATE SUB FORMĂ DE FIBRE)

Mediul de lucru	Teflon	Grafit	Naturale	Metalice	Sticlă	Kevlar	Carbon
Aer	*S*[1]	*S*[2]	*S*[3]	*S*[4]	*S*	*S*	*S*
Oxigen	*S*[5]	*NR*	*NR*	*S*	*NR*	*NR*	*NR*
Halogeni	*S*	*NR*	*NR*	*S*[6]	*RL*	*S*[7]	*S*
Gaze fierbinți	*S*	*S*	*S*[8]	*S*[9]	*S*[10]	*S*	*NR*
Apă	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*RL*,[12]
Acizi, *p*H = 3—6	*S*	*S*	*NR*	*S*[13]	*S*	*S*	*S*
Acizi, *p*H = 0—2	*S*	*S*	*NR*	*NR*	*NR*	*NR*	*S*
Alcalii, *p*H = 7—11	*S*	*S*	*NR*	*NR*	*S*	*S*	*S*
Alcalii, *p*H = 12—14	*S*	*S*	*NR*	*NR*	*NR*	*NR*	*S*
Apă amoniacală	*S*	*S*	*S*[14]	*S*	*RL*	*S*	*S*
NH_3 anhidru	*S*	*S*	*S*[15]	*S*	*NR*	*S*	*S*
Halogeni	*S*	*NR*	*NR*	*S*[16]	*NR*	*NR*	*RL*
Hidrocarburi alifatice	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*
Hidrocarburi aromatice	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*
Acetonă	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*
Alcooli	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*
Țiței și produse petroliere	*S*	*S*	*S*[17]	*S*	*S*	*S*	*S*

Notă: *S* = satisfăcător, *NR* = nerecomandat, *RL* = rezistență limitată; *1* — pînă la temperatura de 290°C; *2* — pînă la 345°C; *3* — pînă la 965°C; *4* — pînă la 315°C; *5* — pînă la 290°C; *6* — în cazul gazului pur; *7* — numai în condiții uscate; *8* — pînă la 95°C; *9* — pînă la punctul de topire; *10* — numai în condiții de abur saturat; *11* — numai pînă la 95°C; *12* — poate cauza contaminare; *13* — Pb cu excepția acidului acetic și Al numai în prezența substanțelor organice; *14* — pînă la 95°C; *15* — pînă la 95°C; *16* — numai în soluții pure; *17* — pînă la 95°C.

Hydrocarbon Processing, apr. 1988, p. 39.

G.M

Accidente la instalațiile de îngrășăminte chimice

Firma Napetco, care are în profilul de fabricație producerea de NH_3 (prima ca volum de producție în Libia) a declarat stare de forță majoră ca urmare a exploziei survenite la instalația din Complexul de la Marsa el Brega, în aprilie 1988. Explozia s-a datorat scăpării de gaz din separatorul de amoniac din instalația nr. 1. Ca urmare, a fost afectată și cea de-a doua linie de fabricație. Repunerea în funcțiune a instalației de amoniac se va face după ce specialiștii vor stabili cauzele exploziei și vor evalua daunele suferite.

Cele două linii de fabricație au fiecare o capacitate de 1 000 t/zi și erau, în momentul incidentului, operate la capacitatea de 95%.

Specialiștii firmei Napetco speră ca în cursul anului 1989 instalațiile să fie puse în funcțiune.

La instalația din localitatea El Tablazo, aparținînd firmei Pequiven's, a avut loc o explozie în aprilie 1988, care a dus la oprirea fabricației. Firma Pequiven operează două instalații de amoniac în localitatea El Tablazo, fiecare avînd o capacitate de producție de 1 200 t/zi. Explozia a avut loc în condensatorul de amoniac la una din instalații; ca urmare a exploziei, au apărut complicații și la nivelul evaporatorului. Cauza exactă a exploziei nu a fost încă determinată.

Nitrogen, nr. 173, mai—iun., 1988, p. 11.

G.M.

Bentonita cu sulf

Importanța sulfului pentru plante a fost recunoscută de mult și, după azot, fosfor și potasiu, este considerat ca al patrulea îngrășămînt important. Sulful poate fi aplicat în sol utilizînd o varietate de produse, dar în prezent cele mai importante surse sînt superfosfatul simplu, sulfatul de amoniu și sulfatul de potasiu.

Se poate de asemenea, utiliza o gamă largă de alte produse care conțin sulf sau la care se poate adăuga sulf. Un astfel de produs este și bentonita cu sulf.

S-au obținut mai multe formulări de bentonită cu sulf care, tipic, conțin 90% sulf și 10% bentonită. Abilitatea bentonitei de a se gonfla în apă a fost utilizată la aplicarea sulfului. Cînd în contact cu apa bentonita se gonflează, rezultă o fracționare sau o dezintegrare a particulelor mari de sulf în mai multe particule fin divizate. În acest fel, disponibilitatea sulfului pentru plante este răspîndită pe o perioadă de timp. Se pot utiliza două tipuri de bentonite: bentonită de sodiu, care își expandează volumul de 7—11 ori, și bentonită de calciu, care se expandează numai de 1—2 ori. Fără bentonită, sulful aplicat în formă elementară este mai puțin disponibil pentru plante. Procesul de fabricare nu este complicat și cuprinde trei faze: dozarea și amestecarea, formarea și uscarea/dimensionarea.

Prima fază constă în amestecarea bentonitei fin măcinate cu sulf topit. Trebuie să se asigure o amestecare completă pentru a se obține în final un produs omogen.

A doua fază, un sistem de pompare, este astfel proiectat încît să producă o turbulență maximă de la rezervorul de amestecare și dozare pînă la capul de formare al peletizorului. Îngrășămîntul topit picură în soluția de formare, unde este răcit și format în pelete sferice mici, tari, rezistente la sfărîmare și abraziune.

În faza a treia, peletele sînt îndepărtate din soluția de răcire-formare și transferate într-o sită vibratoare care separă apa. Apa este îndepărtată și peletele sînt alimentate într-un uscător cu strat fluidizat. Conținutul de umiditate al perlelor este redus la zero. Produsul este apoi dimensionat și depozitat.

Sulphur, nr. 192, sept.—oct. 1987, p. 15.

L.B.

Granularea îngrășămintelor NPK prin compactare

Granularea îngrășămintelor prin compactare a căpătat o importanță crescîndă. Avantajul principal al acestui procedeu este că, în contrast cu alte procedee convenționale de granulare umedă a îngrășămintelor, granularea prin compactare utilizează material de alimentare uscat de la un număr nelimitat de surse.

Tehnologia aceasta poate fi aplicată atît în instalații regionale mici, cît și în instalații mari, unde dacă este necesar pot funcționa cîteva linii paralele, fiecare încorporînd echipamente mari, instalații de măcinare în mai multe faze și site, fiecare avînd o capacitate de producție de pînă la 50 t/h. Cu excepția cîtorva formulări de îngrășăminte care trebuie excluse, din cauza reacției ce are loc într-un contact intern, în general toate combinațiile de îngrășăminte, microîngrășăminte, umpluturi și aditivi de condiționări pot fi compactate. Unele componente care tind să se înmoaie și să se lipească, cînd sînt utilizate în cantități prea mari, trebuie să fie limitate la niveluri acceptabile. De exemplu, ureea trebuie să fie menținută sub 30—40% în cele mai multe formulări pentru a înlătura problemele la manipulare și pentru a produce îngrășăminte cu caracteristici fizice bune. O limitare similară există și pentru superfosfați, în timp ce fosfații acidulați parțial pot fi compactați.

Procedeul de compactare/granulare prezintă o serie de avantaje, dintre care cele mai importante sînt: consum de energie scăzut, nu necesită lichide pentru legare, se poate aplica la o gamă largă de dimensiuni de particule, flexibilitate în ceea ce privește compoziția de alimentare, se poate aplica la orice capacitate de producție, mare sau mică.

Granulele rezultate au următoarele caracteristici: rezistență suficientă, nu se aglomerează, particule suficient de mari, cu puțin sau deloc praf, curgere liberă.

Fertilizer International nr. 253, sep. 1987, p. 51.

L.B.

• cooperare - dezvoltare

Ministerul Industriei Petrolului din U.R.S.S., împreună cu un grup de corporaţii (Montedison Spa-Italia, Occidental, Petroleum Corp-S.U.A., Enichem-Spa-Italia, Marubeni Corp.-Japonia) au semnat un protocol prin care intenţionează să dezvolte şi să pună în funcţiune un complex petrochimic pe bază de colaborare internaţională.

Protocolul prevede efectuarea unui studiu de fezabilitate, cu aplicaţii imediate în concretizarea proiectului industrial. Studiul va fi finanţat 50/50% de Grupul internaţional şi de guvernul Uniunii Sovietice şi are ca obiectiv să stabilească aspectele economice, financiare şi tehnice implicate în realizarea proiectului. Se aşteaptă ca elaborarea studiului să se facă în 9 luni. Principalele aspecte de colaborare au fost stabilite deja în protocol.

Se are în vedere realizarea unuia dintre cele mai mari complexe petrochimice din lume, utilizîndu-se, ca materie primă, gazele asociate ce conţin cantităţi mari de hidrogen sulfurat extrase din U.R.S.S. din zăcămîntul de la Tengiz, de lîngă Marea Caspică. Acest complex va produce anual, 400 000 t polipropilenă, 600 000 t polietilenă şi peste 1 mil. t sulf, alături de alte materiale plastice.

Protocolul prevede ca mai mult de 50% din producţie să fie vîndută pe piaţa mondială prin reţelele de desfacere ale firmelor din grup. Acest grup internaţional (fiecare membru are interese egale) va poseda maximum 49% din capitalul total necesar realizării investiţiei.

Hydrocarbon Processing, apr. 1988, 69, nr. 4, p. 23.

G.M.

Firma Uhde Hagen Works a încheiat un contract cu Exxon Chemical pentru proiectarea şi livrarea unei instalaţii pilot în valoare totală de 5 mil. DM. Instalaţia va fi amplasată la un centru al firmei Exxon Chemical profilat pe tehnologia polimerilor, centru amplasat la Antwerp. Firma Uhde Hagen a fost aleasă pentru proiectarea şi construcţia de sisteme de înaltă presiune, dată fiind experienţa ei în acest domeniu şi, mai ales, în sinteza polietilenei. Instalaţia este proiectată să funcţioneze la temperatura de 300°C şi la presiunea de 3 000 bari. Componentele principale ale instalaţiei sînt: reactorul de înaltă presiune, compresorul şi pompele de injecţie.
Instalaţia pilot este în întregime automatizată, poate funcţiona în flux continuu, iar capacitatea de producţie este suficientă pentru a produce unele cantităţi de polimer spre a fi testate de utilizatori.

Hydrocarbon Processing, apr. 1988, 67, nr. 4, p. 27.

G.M.

În R. P. Ungară, întreprinderea Huni Fermentation Ltd. va construi la Kaba o nouă instalaţie pentru producerea lizinei, cu o capacitate de 5 000 t/an. Instalaţia necesită o investiţie de 45 mil. dolari, va intra în funcţiune în anul 1989 şi va fabrica lizina din melase după un procedeu pus la punct de societatea Kyowa Hakko.

Informations Chimie nr. 282, apr. 1987, p. 85.

L.B.

Societatea Chisso Engineering a încheiat un contract în valoare de 4. mil. dolari cu societatea Citic, pentru a furniza în R. P. Chineză o instalaţie pentru producerea oxidului de propilenă, cu o capacitate de 10 000 t/an. Ea va fi construită în provincia Shandong, se va baza pe tehnologia pusă la punct de societatea Mitsui Toatsu şi va intra în funcţiune peste 3 ani.

Informations Chimie nr. 282, apr. 1987, p. 86.

L.B.

În Olanda, la Defzijil, societatea Morton Thiokol va construi o instalaţie pentru producerea borohidrurii de sodiu. Ea va intra în funcţiune în acest an şi va necesita o investiţie de 15 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 282, apr. 1987, p. 75.

L.B.

Societăţile Toyo Engineering şi Marubeni vor construi o instalaţie pentru producerea polistirenului în R. P. Chineză, provincia Jilin. Această instalaţie va produce 9 500 t/an polistiren cu rezistenţă mare şi va solicita o investiţie de 4 mil. dolari.

Informations Chimie nr. 282, apr. 1987, p. 76.

L.B.

Societatea Bayer a anunţat două investiţii importante în domeniul polimerilor tehnici. Prima, în valoare de 160 mil. DM, se referă la construirea unei instalaţii pentru fabricarea policarbonatului, cu o capacitate de 23 000 t/an la uzina sa din Anvers, iar a doua, la construirea unei instalaţii pentru a fabrica PPS, care va intra în producţie la sfîrşitul acestui deceniu.

Informations Chimie nr. 282, apr. 1987, p. 76.

L.B.

În Franţa, societatea ATOCHEM va construi o nouă instalaţie pentru producerea clorurii ferice, la Lavera. Aceasta va avea o capacitate de 30 000 t/an, va intra în funcţiune în acest an şi va înlocui instalaţia existentă la Estaque. Clorura ferică este un floculant utilizat la tratarea apelor potabile şi reziduale.

Informations Chimie nr. 282, apr. 1987, p. 76.

L.B.

La Weizizhen, în R. P. Chineză, a intrat în funcţiune una dintre cele mai mari instalaţii pentru producerea nitrofosfatului, cu o capacitate de 980 000 t/an. Ea a fost construită de societatea japoneză Toyo Engineering Co. după un proiect al societăţii Norsk Hydro. Azotul necesar producţiei nitrofosfatului va fi furnizat de instalaţia de producere a amoniacului pe bază de cărbune, cu o capacitate de 272 000 t/an. Se va utiliza, de asemenea, rocă fosfatică locală şi se va produce nitrofosfat granulat care va fi utilizat pentru obţinerea îngrăşămintelor NPK.

Nitrogen nr. 169, sep.—oct. 1987, p. 12.

L.B.

Complexul de îngrăşăminte de la Drapetsona, Grecia, va fi modernizat, cu o investiţie de 22 mil. dolari. Investiţiile vor fi utilizate în special, pentru construirea unei instalaţii noi de pregătire a piritei, cu o capacitate de 400 t/zi, care va înlocui instalaţia existentă, şi pentru construirea unei instalaţii de concentrare a acidului fosforic. Instalaţiile vor fi terminate la sfîrşitul anului 1990.

Nitrogen nr. 169, sep.—oct. 1987, p. 12.

L.B.

În Grecia, la Ptolemais, societatea Nitrogenous Fertilizers Industry va construi o instalaţie de amoniac/uree bazată pe gazificarea lignitului. Acest procedeu va fi furnizat de instituţia Technoexport din R. S. Cehoslovacă. Instalaţia va avea capacitatea de a fabrica 380 000 t/an N amoniac şi 92 000 t/an uree.

Nitrogen nr. 169, sep.—oct. 1987, p. 12.

L.B.

Întreprinderea INA Petrokemija (R.F.S. Jugoslavia) de la Kutena a anunţat că a început producerea azotatului de amoniu (33,5 %) în plus faţă de producţia tradiţională de CAN (27%N). De asemenea, întreprinderea a început producerea soluţiilor de azot Barret 41 cu un adaos mare de carbon, pentru a înlocui parţial soluţiile importate anterior.

Nitrogen nr. 169, sep.—oct. 1987, p. 14.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

O încercare de stabilire a proprietăților electroliților tari în soluție prin aplicarea principiilor teoriei cuantice. S-a demonstrat că expresia lui k din teoria Debye-Huckel pentru electroliți tari necesită modificări. A fost derivată o expresie modificată pentru k, ce pare să verifice bine datele experimentale. S-a discutat formarea perechilor de ioni în soluții diluate de electroliți 1:1. S-au stabilit ecuațiile pentru energia potențială, energia cinetică și energia totală a perechilor de ioni. S-a subliniat că aceste mărimi nu variază cu diluția, atîta timp cît diametrul ionic efectiv rămîne constant. În soluții diluate, perechile de ioni nu au influență unele asupra altora. S-a încercat să se aplice principiile teoriei cuantice la mișcarea de rotație a perechilor de ioni în soluție.

GHOSH, B. N., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 3, mart. 1988, p. 167—169.

T.S.

Spectroscopia Mössbauer în electrochimie. În ultimii ani, electrochimiștii au utilizat cu succes spectroscopia Mössbauer în studierea diferitelor aspecte ale electrochimiei, cum ar fi proprietățile electrodepunerilor, structura fizico-chimică a straturilor pasive formate în procesele de coroziune, efectul electrocromic al filmelor anorganice și activitățile catalitice ale speciilor adsorbite. În lucrare sînt descrise diferite tehnici ale spectroscopiei Mössbauer, aplicate la studiul electrochimice. De asemenea, se face o trecere în revistă a informațiilor din literatura de specialitate. Spectroscopia Mössbauer este indicată, cu precădere în studii de electrodepunere și coroziune.

ANANTH, M. V. și PARTHASARADHY, N. V., J. Scient. Ind. Res., **47**, nr. 1, ian. 1988, p. 28—34.

T.S.

Dispersii coloidale mixte de silice și hematit. Prin măsurători de potențial zeta, raport de stabilitate și mărimea particulelor, a fost studiată comportarea coloidală a unor dispersii mixte formate de hematit și silice avînd diametrul particulelor sferice de 138,9, respectiv 7,0 nm. Cînd un număr diferit de particule de silice este adăugat la un număr constant de particule de hematit, comportarea coloidală a amestecului de particule variază funcție de pH-ul mediului. Se propune următorul mecanism al dispersiilor mixte: la valori de pH de 4,0 și 5,5, particulele de silice sînt adsorbite pe particulele de hematit datorită forțelor de atracție între particulele de silice și hematit, care au sarcini de semn opus; în regiunea în care potențialul zeta a dispersiei mixte devine zero și mărimea medie a particulelor devine semnificativ de mare, dispersia mixtă trece într-o stare coagulată; la o adăugare ulterioară de silice, o cantitate importantă de particule de silice este adsorbită pe particulele de hematit, și atît potențialul zeta cît și mărimea medie a particulelor descresc apreciabil, conducînd la o redispersie a coagulatului mixt.

ESUMI, K., IDOGAWA, H. și MEGURO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**, nr. 7, iul. 1988, p. 2287—2290.

E.B.

Catalizatori în formă de înveliș: mai activi și mai selectivi. Catalizatorii în formă de înveliș sînt formați dintr-un suport inert, compact, și un înveliș activ, subțire, care învelește suportul. Pentru obținerea unor asemenea catalizatori există mai multe metode, dintre care se menționează oxidarea chimică sau anodică a suprafeței unui metal, impregnarea suportului și învelirea suportului pe un taler rotativ, aceasta din urmă fiind folosită de autorii articolului. Cu ajutorul exemplelor oferite de unele reacții se ilustrează proprietățile avantajoase ale catalizatorilor-înveliș (trasee scurte de transport, respectiv de difuziune, o structură a porilor independentă de suport, transport de căldură îmbunătățit în interiorul stratului de catalizator). Drept comparație, servesc catalizatori compacți, cu aceleași caracteristici fizice și chimice. Pe catalizatori din NiO pe alfa-alumină s-au studiat descompunerea autotermă a unor hidrocarburi lichide și dehidrogenarea 2,5-dimetil-2,5-hexandiolului, iar pe un catalizator înveliș din Bi_2O_3—silicat de sodiu, selectivitatea dimerizării oxidative a izobutenei. În articolul de față se relatează rezultatele unor cercetări amănunțite obținute la hidroizomerizarea n-hexanului pe catalizatori—înveliș mordenitici. În concluzie se arată că, stabilitatea mecanică bună la temperaturi ridicate, activitatea mărită, regenerabilitatea ușoară și posibilitatea de a influența selectivitatea reacțiilor prin modificarea grosimii învelișului oferă posibilități de utilizare deosebit de avantajoase pentru acest gen de catalizatori în multe procese. Costul de obținere ușor mărit este compensat prin numeroasele avantaje.

GUBICZA, L., UJHIDY, A. și EXNER, H., Chem. Ind., nr. 7, iul. 1988, p. 48—56.

A.W.

Rezistența la otrăvirea cu sulf a catalizatorilor de nichel-alumină. S-a studiat rezistența la otrăvirea cu sulf pe catalizatori de nichel—alumină cu promotori ca Mo, W, Li, K, Mg, Ca și La, respectiv. Studiile s-au efectuat prin hidrodesulfurarea tiofenului într-un reactor cu pat fix la 673 K și presiune atmosferică. După hidrodesulfurarea tiofenului, s-a analizat conținutul de sulf și calitatea catalizatorilor folosiți prin analiză elementară, respectiv prin difractometrie cu raze X. S-a constatat că nichelul din catalizatorii de Ni—Mo, Ni—W și Ni—La a fost otrăvit de sulf, dar că nichelul din catalizatorii de Ni—Li, Ni—K, Ni—Mg și Ni—Ca a fost ferit de otrăvirea cu sulf.

CHEN, I. și SHIUE, D.-W., Ind . Eng. Chem. Res., **27**, nr. 8, aug. 1988, p. 1391—1396.

A.W.

Cu privire la acțiunea sulfului sulfatic în catalizatori de reformare. La reformarea unor fracțiuni de benzine, este totdeauna prezentă o cantitate mică de sulf pe catalizator. Acest sulf (sulfuros), provenit de la sulfurarea catalizatorului, la pornirea instalației, respectiv de la restul de sulf din materia primă, este oxidat la sulfat în timpul regenerării catalizatorului și sorbit pe suport. Reducerea catalizatorului, în domeniul de temperatură în jur de 500°C, trece sulful sulfatic (cel puțin parțial) în sulf sulfuric, care apoi este sorbit pe metal. (În cazul unor concentrații mari, poate fi și eliminat sub formă de hidrogen sulfurat). De aici rezultă acțiuni asupra proprietăților catalitice, care s-au dovedit mai pregnante la catalizatorii de $Pt—Re/Al_2O_3$ decît la catalizatorii de Pt/Al_2O_3. Autorii au emis ipoteza că aceasta ar fi o urmare a acțiunii diferite a sulfului sulfatic acumulat, ipoteză care a fost verificată prin următoarele cercetări pe cei mai diferiți catalizatori de reformare: reducerea, programată de temperatură, a catalizatorilor care conțin sulf sulfatic; influența sulfului sulfatic asupra chemosorbției de CO și activității la hidrogenoliza etanului; influența sulfului sulfatic asupra reacțiilor hidrocarburilor individuale din benzină.

WILDE, M., STOLZ, TH., GRÜNERT, W., FELDHAUS, R., ANDERS, K., ENGELS, S., LAUSCH, H., PEITZSCH, L. și MEINERS, H.-W., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 10, oct. 1988, p. 419—422.

E.B.

Dezactivarea unor catalizatori de argint/suport industriali pentru obținerea de etilenoxid. Caracterul modelar al reacției de obținere a etilenoxidului din etilenă și oxigen este stabilit, pe de o parte, de către desfășurarea, relativ simplă, a reacției și, pe de altă parte, de către caracterul special al componentului activ al catalizatorului — argint —, depus de regulă pe un suport de oxid de aluminiu în forma γ. Interes prezintă cercetarea rezactivării unor asemenea catalizatori industriali. În articol se descrie influența asupra procesului de dezactivare a sistemului catalitic manifestată de componentul activ argint, cît și de suport, promotor și inhibitor. Sînt prezentate rezultatele unor cercetări chimice, fizice și tehnice efectuate pe diverși catalizatori și diverse componente de catalizatori. S-a constatat că, cu creșterea duratei de funcționare a catalizatorului, scade suprafața expusă argintului și crește conținutul de clor; proporția de carbon, provenită de la fabricarea catalizatorului, este inițial ridicată, dar scade repede, pe cînd conținutul de promotor rămîne practic constant la suprafață, chiar după 100 zile de funcționare. Din punctul de vedere al dezactivării, răspunzătoare pentru scăderea activității sînt micșorarea suprafeței argintului și creșterea conținutului de clor. Se indică o posibilă influență a promotorilor alcalini și a modificărilor de

catalizator asupra dezactivării. Măsuri care ar trebui luate pentru influenţarea dezactivării catalizatorului sînt: fixarea componentului activ pe „metale medii", modificarea suprafeţei particulelor de suport, redispersarea; ele nu au fost încă aplicate pe scară industrială.

SCHWARZMANN, M., MROSS, W.-D. şi BÖHNING, K.-H., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 10, oct. 1988, p. 657—661.

E.B.

Hidrogenarea oxidului de carbon utilizînd catalizatori de oxizi de cobalt şi mangan: Studii iniţiale de optimizare a catalizatorilor. S-au studiat catalizatorii cu matrice de oxizi de cobalt şi mangan pentru hidrogenarea CO şi se relatează studiile iniţiale de optimizare a catalizatorilor. Se dă de asemenea o caracterizare structurală detaliată atît a masei globale, cît şi a suprafeţei. Studiile au arătat că temperatura optimă de reducere, în baza determinărilor termogravimetrice şi de reactivitate, este de aprox. 400°C. În afară de aceasta, s-a găsit că prezintă importanţă şi temperatura la care sînt stabilizaţi iniţial catalizatorii cu CO/H_2; catalizatorii sînt stabilizaţi mai rapid la 220°C şi dau catalizatori finali cu randamente joase în metan şi conversie ridicată. S-a constatat că raportul optim Co/(Co + Mn) pentru catalizatorii nepromovaţi se situează în domeniul 0,15—0,25; cu aceşti catalizatori s-au putut obţine selectivităţi mici de metan (3—4% de masă) şi selectivităţi ridicate în hidrocarburi C_3, la conversii ale CO de aprox. 40%, lucrînd la 220°C. Caracteristica importantă a catalizatorilor cu matrice de cobalt şi mangan este aceea că, în majoritatea condiţiilor de reacţie, catalizatorii dau randamente mari în propilenă, împreună cu puţin metan; s-a mai demonstrat că selectivitatea în hidrocarburi C_3 depinde linear de conversia CO-lui.

COLLEY, S., COPPERTHWAITE, R. G., HUTCHINGS, G. J. şi van der RIET, M., Ind. Eng. Chem. Res., 27,, nr. 8, aug. 1988, p. 1339—1344.

A.W.

Influenţa platinei asupra dehidrogenării în fază lichidă a 2-propanolului cu un catalizator format din particule fine de nichel. La dehidrogenarea în faza lichidă a 2-propanolului, catalizatorul format din particule fine de nichel depuse pe platină s-a dovedit mai eficace decît un catalizator format numai din nichel. Ambii catalizatori produc acetona şi hidrogen, în exclusivitate. Platina a fost depusă pe particulele fine de nichel prin reducerea cu hidrogen a complexului $Pt(acac)_2$ (acac = acetilacetonat). Au fost studiate: influenţa de întîrziere a acetonei produse, dependenţa de temperatură a vitezei de reacţie, influenţa unor otrăvuri (piridină, tiofen, trifenilfosfină) asupra activităţii catalizatorului şi proprietăţile centrelor active. Energia de activare a fost 79,3 kJ mol^{-1} şi căldura de adsorbţie a acetonei a fost — 24,7 kJ mol^{-1} pentru catalizatorul din particule fine de nichel depuse pe platină, valori similare cu cele ale altor catalizatori metalici. Studiul dependenţei de temperatură a constantei de viteză a reliefat că platina măreşte factorul de frecvenţă a constantei de viteză. În ceea ce priveşte rezultatele experimentale privitoare la testele de otrăvire, s-a constatat că numărul de centre active este acelaşi la cei doi catalizatori de nichel testaţi. Ca urmare, se consideră că efectul de promotor al platinei se datoreşte creşterii factorului de frecvenţă pe centru activ. Se consideră că ruperea legăturii metin C—H reprezintă etapa determinantă de viteză la dehidrogenarea catalitică, în fază lichidă, a 2-propanolului.

NODA, M., SHINODA, S. şi SAITO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 7, iul. 1988, p. 2541—2545.

E.B.

Sinteza de parafine C_3 şi C_4 din gaz de sinteză cu un catalizator hibrid. Reacţiile gazului de sinteză pe un catalizator hibrid, format din amestecuri fizice alcătuite dintr-un catalizator pentru sinteza metanolului şi un zeolit, conduce la amestecuri de hidrocarburi a căror compoziţie este diferită de cea obţinută prin sinteza Fischer-Tropsch. În sistemul de catalizator hibrid, metanolul format pe catalizatorul pentru sinteza metanolului este convertit succesiv, in situ, pe catalizatorul zeolitic. Autorii au arătat anterior că pe un catalizator hibrid format din oxizi micşti Cu—Zn şi H—ZSM-5 sau DAY (zeolit de tip Y dezaluminat) se formează, din gaz de sinteză, parafine alifatice, predominant C_3—C_5, în timp ce cu un catalizator hibrid format din Pd/SiO_2 şi H—ZSM-5 sau mordenită se obţin hidrocarburi aromatice, cu mare selectivitate. În prezentul studiu s-a urmărit obţinerea unor catalizatori hibrizi care să conducă, selectiv, la hidrocarburi C_3 şi C_4, din gaz de sinteză. Pentru catalizatorii hibrizi au fost testaţi: drept catalizator pentru sinteza metanolului — Cu—Zn(H) şi Cu—Zn(C), iar drept componentă zeolitică — H—ZSM-5, DAY, REY şi PtY. S-a lucrat la presiunea de 2,1 MPa. S-au obţinut hidrocarburi C_3 şi C_4, cu o selectivitate mai mare de 70%, precum şi cantităţi reduse de metan şi hidrocarburi aromatice. Catalizatorii îşi menţin activitatea şi selectivitatea constante timp de 50 h. Randamentul în hidrocarburi creşte uniform odată cu creşterea temperaturii. Distribuţia produselor este de asemenea puternic influenţată de temperatură. Caracteristică este selectivitatea pentru hidrocarburi C_4, care atinge un maxim la 573 K, anume 5 %, fracţiunea de izobutan fiind de circa trei ori mai mare decît cea de butan normal. Distribuţia de hidrocarburi practic nu este influenţată de timpul de contact. Creşterea presiunii de reacţie contribuie numai la creşterea formării de metanol. Deoarece etapa determinantă de viteza pe catalizatorul hibrid este conversia metanolului la hidrocarburi, creşterea formării metanolului influenţează prea puţin formarea de hidrocarburi, dar contribuie la formarea de compuşi cu oxigen. Compoziţia gazului de sinteză (raportul H_2/CO) manifestă influenţă asupra randamentelor şi selectivităţilor produselor. Studiul a demonstrat că un catalizator hibrid format dintr-un catalizator de oxizi micşti Cu—Zn, pentru sinteza metanolului, şi un zeolit de tip Y s-a dovedit a fi un catalizator foarte activ, selectiv şi stabil pentru sinteza parafinelor C_3 şi C_4 din gaz de sinteză.

FUJIMOTO, K., SAIMA, H. şi TOMINAGA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, nr. 7, iul. 1988, p. 2 547—2 550.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă posibilitate de prezicere a parametrilor de retenţie în cromatografia de adsorbţie în strat subţire. S-a făcut o încercare de a se valorifica două aspecte ale procesului cromatografic, care de obicei sînt trecute cu vederea de modelele semiempirice ale cromatografiei de adsorbţie lichid—solid, inclusiv ale cromatografiei de adsorbţie în strat subţire. Aceste aspecte sînt pe de o parte, interacţiunile intermoleculare dintre componentele fazei mobile, iar pe de altă parte, caracterul de probabilitate al valorii R_f. Se discută influenţa autoasociaţiei sau a absenţei ei în faza mobilă binară asupra valorilor R_f şi R_m scontate. Această discuţie găseşte o confirmare experimentală.

KOWALSKA, T., Fat Sci. Technol., 90, nr. 7, iul. 1988, p. 259—263.

A.W.

Cercetarea retenţiei hidrocarburilor C_2—C_6 pe o coloană capilară umplută cu oxid de aluminiu. S-a studiat retenţia hidrocarburilor C_2—C_6 pe o coloană capilară umplută cu oxid de aluminiu conţinînd clorură de potasiu, prin metoda cromatografiei în fază gazoasă. S-au determinat indicii de retenţie şi hidrocarburilor la 140°C, reproductibilitatea lor şi timpii relativi de retenţie la programarea lineară a temperaturii coloanei. S-a experimentat aplicarea studiului de faţă pentru determinarea compoziţiei hidrocarburilor din fracţiunea C_5 rezultată la piroliza benzinei de distilare directă.

PAPAZOVA, D., IVANOVA, R. şi SAULOVA, R., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 7, iul. 1988, p. 297—298.

T.A.

Determinarea fotometrică a N-nitrozaminelor. Avînd în vedere importanţa determinării N-nitrozaminelor, substanţe toxice, dăunătoare sănătăţii, s-a elaborat o metodă convenabilă de determinare a conţinutului acestora în concentraţii relativ scăzute, în diferite matriţe. Metoda este rapidă şi simplă, nu necesită aparatură complicată, dar nu permite

identificarea tipurilor individuale de N-nitrozamine. Principiul metodei constă din fotoliza grupării nitrozo cu formarea acidului nitros care reacţionează cu o amină prezentă în mediu, şi anume cu sulfanilamidă, rezultînd o sare de diazoniu. Aceasta se cuplează cu N-(1-naftil)-etilendiamina prezentă în mediu, iar colorantul azoic astfel sintetizat se determină fotocolorimetric. Sînt date valorile absorbanţei în funcţie de concentraţia dimetilnitrozaminei şi nitrozometolului în mediu apos şi în plasma sanguină, cu specificarea valorilor erorilor relative.

MEJSTRIK, V., HRONKOVA, I., DRZKOVA, L., KRAMPERA, F. JANDERA, J. şi SAGNER, Z., Chem. Prum., 38, nr. 6, iun. 1988, p. 321—323.

T.A.

Determinarea spectrofotometrică a antrachinonei cu hidroxilamină în mediu de dimetilsulfoxid care conţine metoxid de sodiu şi metanol. Au fost cercetate condiţiile de reacţie a antrachinonei cu hidroxilamină în vederea determinării ei spectrofotometrice. Reacţia are loc în mod avantajos în mediu de dimetilsulfoxid (DMSO) care conţine metoxid de sodiu şi metanol. Pentru aceasta, o soluţie de probă în DMSO a fost amestecată cu o soluţie de clorhidrat de hidroxilamină şi o soluţie metanolică de metoxid de sodiu. Amestecul se menţine la 60°C, timp de 20 min, după care se răceşte în acelaşi balon cotat cu dop rodat şi se completează la semn cu DMSO. Determinarea antrachinonei se face prin măsurarea intensităţii de fluorescenţă a produsului de reacţie la 597 nm, cu excitaţie la 494 nm. Intensitatea se menţine stabilă pînă la 2 h, în balonul cotat. Produsul de reacţie nu a fost, însă, identificat din cauza dificultăţilor de izolare din sistemul de reacţie. Ca rezultat al acestei fluometrii, se poate determina antrachinona în 9, 10-fenantrachină, atunci cînd se găseşte în domeniul de concentraţii 0,2—4%.

TACHIBANA, M. şi FUROSAWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 7, iul. 1988, p. 2353—2357.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a titanului în deşeuri chimice anorganice. S-au elaborat două metode spectrofotometrice de determinare a titanului în deşeurile din industria chimică anorganică, sub formă de complecşi cu acidul cromotropic (AC) sau cu diantipirilmetan (DAPM). În primul caz, complexul se formează în timp de numai 5 min, este stabil în intervalul de *p*H 2—4, raportul Ti:Ac este de 1:2, maximum de absorbţie a luminii se află la 450 nm şi valoarea absorbţiei se menţine neschimbată timp de cîteva zile. S-au optimizat condiţiile de formare a complecşilor şi metodele de îndepărtare a impurităţilor care interferă. Este descris detaliat modul de lucru şi sînt date rezultatele determinărilor de Ti folosind amîndouă metodele, în deşeuri de la prelucrarea piritei, în fosfoghips şi în şlamul rezultat de la fabricarea acidului fosforic de extracţie. Produsele analizate au un conţinut de 0,4—2,4 $\mu gTi/cm^3$. Rezultatele obţinute prin amîndouă variantele de lucru sînt similare şi precizia metodelor este satisfăcătoare permiţînd aplicarea lor în practică. Metoda cu AC este mai rapidă.

IVANOVA, H., POPOVA, S. şi BRATINOVA, S., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 8, aug. 1988, p. 344—346.

T.A.

Determinarea plumbului în benzine auto neetilate cu ajutorul spectrometriei de fluorescenţă cu raze X şi de absorbţie atomică. Avînd în vedere normele severe privind concentraţiile maxime admise de plumb în benzinele pentru motoare auto s-au investigat posibilităţile determinării plumbului în benzine „neetilate". S-a folosit metoda spectroscopiei de fluorescenţă cu raze X utilizînd un apectrometru LAB X-2002 „Oxford" cu ^{109}Cd ca sursă radioactivă. Pentru metoda absorbţiei atomice s-a lucrat cu un spectrometru „Perkin Elmer" model 4000. Pentru a compensa efectul de absorbţie a matriţei, la etalonare s-au folosit soluţii standard care imită benzine în ceea ce priveşte raportul C—H. S-au investigat de asemenea influenţa sulfului, a raportului C—H, a eterului metil-*terţ*-butilic şi a ionului asupra preciziei analizei. Pentru metoda prin absorbţie atomică, substanţele de tipul tetraalchilplumbului au fost convertite în ioduri solubile în apă, prin reacţia cu o soluţie de iod în toluen, urmată de extracţie cu acid azotic diluat. S-au stabilit condiţiile de extracţie în prezenţa unor concentraţii ridicate de alchene şi arene. Durata analizei prin spectrometria de fluorescenţă cu raze X este de circa 30 min, iar prin spectrometria de absorbţie atomică — de circa 120 min.

IANCEVA, M., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 7, iul. 1988, p. 309—311.

T.A.

Analiza prin spectrometrie de masă a gudroanelor de huilă. Patru probe de gudron de huilă s-au extras într-un aparat Soxhlet, succeviv, cu n-hexan, benzen şi chinolină. În fracţiunile solubile în n-hexan s-au identificat cu ajutorul spectrometriei de masă hidrocarburi aromatice policiclice conţinînd 2—7 cicluri şi avînd formula moleculară între $C_{12}H_{10}$ şi $C_{20}H_{14}$. În extractul benzenic au fost prezente hidrocarburi aromatice cu 3—8 cicluri şi formulă moleculară între $C_{14}-H_{10}$ şi $C_{30}H_{16}$. Dintre compuşii heterociclici, s-au găsit derivaţi ai carbazolului, acridinei, tiofenului şi furanului. Compararea rezultatelor analitice obţinute pentru probe de gudron de origine variată, efectuate prin tehnici diferite, a demonstrat că fracţiunile solubile în benzen au compoziţie practic identică şi diferenţele privind conţinutul de hidrocarburi aromatice policiclice din diferite grupe sînt neglijabile, din punct de vedere tehnologic. S-au găsit diferenţe mai importante în ceea ce priveşte conţinutul în compuşi aromatici cu masă moleculară mică; acestea se explică prin diferenţe în gradul de distilare a gudroanelor şi pot fi evaluate mai rapid, mai ieftin şi cu precizie satisfăcătoare prin determinarea punctului de înmuiere. Metoda de analiză elaborată urmează să fie folosită pentru studiul derivaţilor heterociclici prezenţi în gudroane.

CERNY, J., MITERA, J., VAVRECKA, P. şi SVEC, P., Chem. Prům. 38, nr. 6, iun. 1988, p. 306—309.

T.A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cinetica formării $MgCr_2O_4$ în stare solidă. A fost investigată gravimetric cinetica reacţiei în stare solidă între MgO şi Cr_2O_3. Datele urmează ecuaţia Kroger-Ziegler pentru reacţiile controlate de difuziune. Analiza elementară şi difractometria de raze X indică stoichiometria produsului de forma $MgCr_2O_4$. S-a studiat efectul dopării, atmosferei de oxigen şi compactării asupra vitezei de reacţie. De asemenea, s-au studiat susceptibilitatea magnetică şi rezistivitatea electrică în funcţie de temperatură.

SHARMA, I. B. şi BATRA, S., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 7, aprilie 1988, p. 243—244.

T.S.

CHIMIE ORGANICĂ

Factori de ordine în sinteza organică. II. Cooperativitatea factorilor de ordine în sintezele organice: o generalizare a regulilor de simetrie. Modelele calitative de autoorganizare a materiei postulează o posibilă clasificare a fenomenelor de ordine alternative. Factorii de ordine importanţi în chimie sînt fără soţ/cu soţ (numere). P = + 1/—1 (analogie). C = +/— (sarcină) şi S/AS (relaţie de fază), din care se pot deriva toţi factorii de ordine alternativi empirici, de exemplu CICLIC/DESCHIS, CIS/TRANS, DONOR/ACCEPTOR etc. Importanţa în special a acelor factori de ordine mici, care adesea sînt neglijaţi, este demonstrată prin exemple ilustrînd un efect absolut asupra ordinei alternative în structură şi/sau proces. Cooperativitatea „perechilor" de factori de ordine — de asemenea mici — în subsistemele cu relativă inhibare /acrivare şi compensări în loc de numai interzis/permis absolut duce la o generalizare a controlului de simetrie în chimie.

HEIMBACH, P., BARTIK, T., PREIS, H.-G., SZEZENDZINA, G. şi ZEPPENFELD, E., Z. Chem., 28, nr. 7, iul. 1988, p. 237—245.

A.W.

Reacţii de cicloadiţii ale unor metilide de izochinoliniu foarte stabilizate cu formare de olefine neactivate şi olefine bogate în electroni. Este prezentat primul exemplu de cicloadiţii ale unor ilide de izochinoliniu, izolabile şi foarte stabile, cu olefine substituite cu aril, alchil sau aril şi olefine bogate în electroni. Au fost testate trei tipuri de metilide de izochinoliniu: bis(metoxicarbonil)metilida, dicianometilida şi ciano(metoxicarbonil)metilida. Ele au substituenţi acceptori de electroni. Ca olefine substituite cu aril, s-au folosit: acenaftenă, (*E*)- şi (*Z*)-stilbeni, inden şi stiren, ca olefine substituite cu alchinorbornenă, (*Z*)-3-hexen-1, 6-dinitril, 1-hexenă, 2-propen-1-ol şi 3-(trimetilsililoxi)propenă, iar ca olefine bogate în electroni — carbonat de vinilenă, butilvinileter şi fenilvinilsulfură. Amestecul de ilidă şi olefină a fost încălzit într-un solvent inert (toluen sau xilen), sub atmosferă de azot. Amestecul de reacţie, răcit la temperatura camerei, a fost apoi filtrat, iar precipitatul colectat a fost supus unei evaporări sub vid. Reacţiile s-au dovedit a fi exclusiv regioselective, în ceea ce priveşte substituentul stabilizator pentru ilide, şi foarte stereoselective, cînd ilidele sînt stabilizate cu ester. Regioselectivitatea poate fi explicată în lumina teoriei orbitalului molecular de frontieră, iar stereoselectivitatea poate fi explicată pe baza unei interacţiuni a orbitatului secundar cu o respingere sterică.

TSUGE, O., KASEMASA, S., SAKAMOTO, K. şi TAKENATA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 7, iul. 1988, p. 2 513—2 524.

E.B.

Sinteze de izoindoli. Ciclizarea, indusă de un acid sau o bază, a 2-cianobenzaldehidei cu alcooli. Au fost realizate sinteze selective a unor izoindoli — ca, de exemplu, 3,3-dialcoxi-2,3-dihidro-1-hidroxi-1H-izoindoli (*2*) şi 3-alcoxi-2,3-dihidro-1H-izoindol-1-one (*4*) — prin reacţia dintre 2-cianobenzaldehidă (*1*) cu alcooli, în prezenţa unui catalizator acid sau bazic. Astfel, *2* a fost obţinut din reacţia dintre *1* cu diverşi alcooli (metanol, etanol, propanol, *n*- şi *izo*-butanoli etc.) în prezenţă de silicagel drept catalizator acid, iar *4* a fost rezultat din reacţia dintre *1* şi un alcool, folosind un catalizator bazic puternic, cum este 1,8-diazabiciclo [5, 4, 0] undec-7-ena (DBU), în această din urmă reacţie formîndu-se intermediar 3-alcoxi-1,3-dihidro-1-izobenzofuranimina (*3*). Folosindu-se drept catalizator bazic 1,4-diazabiciclo [2, 2, 2]octan (DABCO) sau n,n,n'N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) se obţine un amestec de *2* şi *3*. Sinteza izoindolilor şi a derivaţilor ei s-a dovedit sensibilă şi adecvată.

SATO, R., OTIMORI, M., KAITANI, F., KUROSAWA, A., SENSAKI, T., GOTO, T. şi SAITO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 7, iul. 1988, p. 2 481—2 485.

E.B.

Proprietăţile fizice ale n-alcoolilor graşi saturaţi în stare lichidă. Au fost determinate densităţile, indicii de refracţie şi viscozităţile *n*-alcoolilor graşi, saturaţi în stare lichidă şi comparate cu cele ale acizilor graşi cu acelaşi număr de atomi de carbon şi de asemenea, cu metil esterii lor. Sînt discutate efectele lungimii lanţului şi temperaturii asupra proprietăţilor. S-a constatat că, densitatea oricărui alcool gras este mai scăzută decît a acidului gras cu acelaşi număr de atomi de carbon, iar la metil esteri, intermediară între cele două. În seria alcoolilor graşi dinsitatea descreşte cu creşterea numărului de atomi de carbon, în timp ce în celelalte două aceasta creşte.

GAIKWAD, B. R. şi SUBRAHMANYAN, V. V. R., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 4, april, 1988, p. 266—268.

T.S.

Acizi ditiocarboxilici şi esteri de acizi ditiocarboxilici, precum şi amide de acizi tiocarboxilici din compuşi clormetilici cu metilan activ şi sulf. Acizi ditiocarboxilici, esteri de acizi ditiocarboxilici, precum şi tioamide se pot obţine, într-o mare varietate, în condiţii blînde, din compuşi clormetilici cu metilen activ (acizi CH) prin oxidare cu sulf elementar, în prezenţa unei baze. De o deosebită importanţă din punct de vedere preparativ este transformarea, cu randamente mari, a derivaţilor acidului cloracetic în derivaţi ai acidului tiooxalic, care prezintă un interes crescînd ca elemente de construcţie cu C_2 activat. Prin sinteza descrisă se prezintă o nouă cale simplă de obţinere a heterociclurilor cu funcţie ditiocarboxilică activată. Valoarea acestei noi metode iese cu atît mai mult în evidenţă, cu cît pînă în prezent, compuşii analogi corespunzători cu O se pot obţine, de regulă, numai prin sinteze în patru trepte. Condiţii experimentale detaliate şi rezultate sînt în curs de publicaţie.

THIEL, W., MAYER, R. şi VIOLA, H., Z. Chem., **28**, nr. 7, iul. 1988, p. 233—237.

A.W.

Studii asupra adsorbţiei rodaminei B pe silicagel. Lucrarea prezintă rezultate privind comportarea la adsorbţie pe silicagel a rodaminei B, din soluţii apoase, alcoolice şi bazice. Modul de adsorbţie observat a fost clasificat prin izoterme de tip S, L şi H. S-a constatat că hidroxidul de sodiu concentrat inhibă extinderea adsorbţiei. Cinetica de adsorbţie relevă două tipuri de procese de adsorbţie la interfaţa solid-soluţie, unul responsabil cu adsorbţia rapidă, iar celălalt care conduce la formarea multistraturilor şi/sau a micelelor ionice.

MIRZA, M. L., YASMIN, N., IQBAL, J. şi WADOOD, A., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 3, mart. 1988, p. 180—182.

T.S.

Componentele biechivalente de coloranţi galbeni. Pentru a lărgi gama coloranţilor folosiţi în fotografie s-au sintetizat mai multe substanţe pe bază de pivaloilacetanilidă şi benzoilacetanilidă, substituite în gruparea metilenică activă cu grupările 3-alchilmercapto-1,2,4-triazolil sau 4-hidroxi-4'-benziloxidifenilsulfonil. Se prezintă randamentele şi unele proprietăţi ale substanţelor noi sintetizate.

ARIENT, J., SCHMIDTOVA, V., DAVIDKOVA, P. şi DOSTAL, J., Chem. Prům., **38**, nr. 6, iun. 1988, p. 309—312.

T.A.

Polimeri acrilici cu conţinut de sulf. I. Polimetacrilatul de 2-(2-hidroxietiltio)etil — obţinere şi proprietăţi. Pentru investigarea influenţei înlocuirii atomului de oxigen, din gruparea eterică a polimetacrilaţilor de alchilenglicoli, cu un atom de sulf, asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale substanţelor sintetizate în continuare, s-a efectuat transesterificarea metacrilatului de metil cu 2,2'-tiobisetanol (2,2'-dihidroxietilsulfură), în prezenţă de hidroxid de sodiu, rezultînd metacrilatul de 2-(2-hidroxietiltio)etil (MHT) ca analogul cu sulf la metacrilatului de 2-(2-hidroxietoxi)etil (MHO). Polimerizarea MHT şi MHO, cu un conţinut de sub 1% din dimetilacrilaţii corespunzători, s-a iniţiat fotochimic (λ = 366 nm) în prezenţă de benzofenonă şi N,N-dimetilaminoetanol. S-a constatat că polimerul MHT se caracterizează printr-o umflare cu mult mai mică în apă comparativ cu polimerul MHO, şi anume de maxim 33% faţă de 252%. Poli-MHT se umflă mult mai puternic faţă de poli-MHO în mediu de dimetilformamidă (1512% şi, respectiv, 445%) şi în dimetilsulfoxid (1845% şi, respectiv, 843%). Unghiul de umectare al poli-MHT este de 65°, deci mai mare decît al poli-MHO (47°). Stabilitatea termică a poli-MHT este mai bună în comparaţie cu cea a analogului fără sulf, temperaturile de începere a descompunerii termice fiind de 250°C şi, respectiv, de 220°C.

ANDRZEJEWSKA, E. şi WILCZYNSKI, G., Polimery, **33**, nr. 6, iun. 1988, p. 213—217.

T.A.

Corelaţia structură-activitate a unor erbicide. Lucrarea face o trecere în revistă a studiilor asupra modului de acţiune a unor regulatori de creştere a plantelor, erbicide, asupra evoluţiei şi comportării lor, luînd alţi factori biologici în consideraţie. Se presupune că există o relaţie cantitativă structură—activitate. Pentru modul de acţiune se propun modele metal/bază N/erbicid, metal/bază genetică/erbicid sau metal/proteină/erbicid. Se propune de asemenea o scară teoretică a relaţiei cantitative structură-activitate, pe baza căreia se pot investiga activităţile unor serii mari de produşi analogi şi a unor membri netestaţi ai seriilor.

SAHAI, R. şi KUSHWAHA, S. S. S., J. Scient. Ind. Res., **47**, nr. 5, mai 1988, p. 269—280.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Laserele excimer în sintezele chimice: în pragul punerii în practică. Laserele excimer sînt surse luminoase foarte intens pulsate, pentru mai multe lungimi de undă între 193 şi 351 nm. Extraordinarele posibilităţi de a studia foarte detaliat procese chimice elementare cu aceste lasere au fost mult utilizate; în schimb, în sintezele tehnice, laserele excimer nu au fost pînă acum introduse. Pe de altă parte, există procedee fotochimice în care se lucrează cu surse de UV convenţionale. Sub aspect tehnologic, se remarcă următoarele caracteristici ale laserului excimer: radiaţie monocromatică într-un domeniu important pentru reacţiile chimice; reglarea externă uşoară şi eficace a unei reacţii prin variaţa intensităţii şi frecvenţei impulsurilor şi a lungimii de undă emise; conducerea reacţiei cu exploatarea rezoluţiei spaţiale şi temporale mari a laserului excimer. Se poate afirma că, după construcţia unor reactoare corespunzătoare, laserele excimer vor găsi într-un timp previzibil utilizări în polimerizările industriale. Această afirmaţie are la bază următoarele argumente: pot fi aduse în reacţie monomeri puri, respectiv amestecuri de monomeri puri; polimerizarea poate decurge cu randamente cuantice brute ridicate; datorită energiei mari a fotonilor se pot realiza polimerizări chiar la temperaturi moderate, în fază omogenă; polimerizările induse de laser decurg foarte rapid; rezoluţia mare mai sus menţionată; la copolimerizări se poate evita o homopolimerizare ulterioară a monomerului în exces; reglarea externă eficace a polimerizărilor radicalice; influenţarea distribuţiei masei moleculare prin variaţia frecvenţei impulsurilor.

BUBACK, M., Chem. Ind., nr. 8, aug. 1988, p. 44—46.

A.W.

Strategii de control adaptiv pentru atingerea profilelor dorite de temperatură în cursul pornirii unui proces. 1. Studii de elaborare a modelului şi de simulare. A fost elaborată o strategie de control adaptiv pentru pornirea unei băi de nisip fluidizate. Se utilizează o abordare prin control de autoreglaj (STC) pentru a determina timpul de comutare şi punctele satisfăcătoare pentru montarea dispozitivelor de control PID (proporţional—integral—diferenţial) pentru controlul convenţional cu dublă comandă de temperatură. Strategia STC (Self-Tuning-Control) se bazează pe estimarea recursivă cu pătratele minime a parametrilor într-un model discret de ordinul doi şi într-un model de eroare de predicţie. Un studiu de simulare demonstrează fezabilitatea şi limitările strategiei de control propuse.
2. Aplicaţii practice. Se descrise reglajul automat al unei strategii de control al temperaturii pentru pornirea unei băi de nisip fluidizate prin utilizarea unor tehnici de control adaptiv. În algoritmul propus s-au determinat cinci parametri necesari pentru a regla strategia de control în cursul încălzirii pînă la punctul de operaţie, eliminînd necesitatea de a folosi tehnici de reglaj prin încercare şi eroare (trial-and-error), care consumă mult timp. S-a demonstrat că metoda dă rezultate bune în testele de simulare şi în experimentele făcute pe o baie de nisip fluidizată la scară pilot.

PHILLIPS, S. F., SEBORG, D. E. şi LEGAL, K. J., Ind. Eng. Chem. Res. 27, nr. 8, aug. 1988, p. 1434—1443 şi 1443—1449.

A.W.

Alegerea şi proiectarea unor procese termice cu ajutorul metodelor de contribuţie a grupelor. Proiectarea unor procese termice de separare poate fi realizată prin rezolvarea unor ecuaţii pentru bilanţurile de masă şi de entalpie ţinînd seamă de relaţiile de echilibru. La stabilirea acestor relaţii se porneşte în fiecare caz de la conceptul de echilibru: de exemplu în cazul coloanelor este considerat echilibrul de faze pentru fiecare taler. Exactitatea proiectării este influenţată de valabilitatea echilibrului de faze şi a datelor de entalpie folosite. Comportarea reală a unor sisteme cu multe componente necesită însă efectuarea unui număr imens de măsurători şi stabilirea a mii de relaţii pentru redarea echilibrelor de faze. Un progres în acest domeniu l-a prezentat folosirea de computere cu algoritmi eficienţi. În ultimii ani, în industria chimică se aplică cu succes, la proiectarea unor procese termice de separare, metodele de contribuţie a grupelor, care permit aproximarea echilibrelor de faze vapori/lichid. La baza metodei stă premisa că un amestec lichid nu este format din molecule, ci din grupele structurale din care sînt alcătuite moleculele. Prin stabilirea interacţiunilor dintre diferitele grupe structurale se pot calcula apoi mărimile termodinamice, ca de exemplu entalpia de exces Gipps, coeficientul de activitate ş.a. Cu ajutorul parametrilor puşi la dispoziţie de metoda UNIFAC se pot calcula echilibrele vapori/lichid pentru un mare număr de sisteme diferite. De asemenea se pot stabili factorii K necesari pentru proiectarea unei coloane de rectificare. Deşi modelul UNIFAC este aplicat în industria chimică pe scară mondială, el mai prezintă încă unele puncte slabe; de exemplu, coeficienţii de activitate la diluţie infinită nu pot fi redaţi cu exactitate. De aceea, la Dortmund (R.F.G.) s-a început dezvoltarea unui model UNIFAC modificat, care nu mai prezintă punctele slabe ale modelului iniţial. Sînt discutate o serie de rezultate obţinute cu modelul UNIFAC modificat la: echilibrul vapori/lichid, coeficienţii de activitate la diluţie infinită, entalpia de exces, date de retenţie, solubilitatea gazelor.

GMEHLING, J., TIEGS, D. şi WIEDLICH, U., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 9, sept. 1988, p. 759—768.

E.B.

Valabilitatea analogiei Chilton-Colburn pentru umpluturi regulate. Umpluturi dispuse regulat din punct de vedere structural se folosesc în special pentru separări de substanţe pe cale termică, dar şi pentru transferul direct de căldură şi conducerea reacţiilor în conducte. Pentru evaluarea lor în ceea ce priveşte eficacitatea la separare şi economia de energie se apelează la analogii hidrodinamice, pentru caracterizarea transferului de masă, în special analogia Childon-Colburn. Scopul studiului prezentat a fost o comparare pragmatică a eficienţei diferitelor umpluturi, folosite în tehnică, comparare făcută pe baza analogiei Chilton-Colburn, fără includerea explicită a unor factori de influenţă, cum sînt repartiţiile neegale de gaz şi lichid. Investigaţiile au fost efectuate cu privire la pierderile de presiune şi numărul de unităţi de transfer de masă (numărul de talere teoretice), în cazul diferitelor umpluturi, folosindu-se în acest scop ca sisteme: CO_2 (absorbţie)—aer—apă. NH_3 (desorbţie)—aer—apă şi ciclohexan—*n*-heptan (rectificare). Diferitele umpluturi au fost clasificate în patru grupe, după creşterea regularităţii: umpluturi lipsite de regularitate; umpluturi dispuse predominant orizontal formate din metal laminat profilat, conducerea lichidului fiind radială şi nedirijată; umpluturi Pyrapak dispuse predominant vertical, conducerea lichidului fiind predominant verticală între elemente piramidale; umpluturi gen rogojină, cu formă de zig-zag, cu conducerea lichidului predominant intermitentă şi aplecată spre peretele coloanei. Compararea diferitelor tipuri de umpluturi avînd parametrii diferiţi a arătat că, pe baza grupelor cu caracteristici similare, este posibilă efectuarea calculelor pentru umpluturi în vrac pînă la umpluturi dispuse regulat.

WINKLER, K., STORZ, F., ZAHN, A., KOLEV, N. şi STANĚK, V., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 10, oct. 1988, p. 438—441.

E.B.

Schimbul de masă însoţit de reacţie chimică în sistemul lichid—lichid. II. Metodologia experimentală. Pentru studierea comportamentului unui sistem reactiv format din două faze lichide nemiscibile, folosind metoda expusă în prima parte a lucrării, trebuie să se dispună de o aparatură care să permită varierea independentă a suprafeţei de contact, a condiţiilor de agitare şi a volumului celor două faze. Rezultă de aici exigenţa la realizarea unui reactor a cărei suprafaţă de contact să fie controlabilă, în anumite limite, la variaţia condiţiilor fluodinamice ale sistemului. În acest scop a fost realizat un reactor cilindric dotat cu un perete orizontal care separă cele două faze, după modelul unei celule Lewis. Peretele este constituit dintr-un inel toroidal, cu un disc central, pentru evitarea formării unor vîrteje generate cu rotarea celor două agitatoare. Experimentările

au fost efectuate cu două sisteme lichid—lichid reactante. În primul caz, cinetica de reacţie poate fi interpretată printr-un model de reacţie cu viteza de ordinul pseudo-unu; la al doilea caz, s-a adoptat un model de reacţie instantanee. Din ambele cazuri rezultă că o analiză cinetică satisfăcătoare necesită determinarea experimentală exactă a coeficienţilor de transfer de masă. Corelaţiile empirice sau semiempirice pentru calcularea a priori a coeficienţilor de transfer de masă nu sînt sigure din cauza complexităţii fenomenului de transport de masă între cele două faze lichide. La studiul extracţiei lichid—lichid ar trebui să se aibă totdeauna în vedere posibilitatea existenţei unor fenomene de turbulenţă interfacială şi de rezistenţă localizată la transportul de masă, care ar putea influenţa sensibil viteza de transfer, atît în prezenţă cît şi în absenţă de reacţii chimice.

TROMBETTA, D., DELOGU, P., MARINI, L., BALDI, G. şi MAZZARINO, I., Ing. Chim. Ital, 24, nr. 7—8, sept. 1988 (suplim. la Chim. Ind,. 70, nr. 9, sept. 1988), p. 2—8.

E.B.

Modelarea unor curgeri de mai multe faze în reactoare. Deoarece reactoarele chimice conţin deseori sisteme disperse formate din două sau mai multe faze, în care se găsesc particule solide sau fluide în fază continuă, s-a căutat în ingineria chimică să se simuleze comportarea unor asemenea reactoare în ceea ce priveşte viteza şi selectivitatea reacţiilor chimice care au loc. Articolul prezentat reprezintă o contribuţie la înţelegerea comportării unor reactoare în care se găsesc două faze. Performanţa unor asemenea reactoare depinde nu numai de cinetica de reacţie, ci, mai ales, de cantităţile fixate fluidodinamic, cum sînt fracţiunile volumare, coeficienţii de dispersie în faza fluidă şi cea gazoasă şi coeficientul de transfer de masă specific volumului, influenţate mai ales de viteza de alunecare între faze şi de viteza de circulaţie în lichid. Viteza de circulaţie se stabileşte fie de la sine — cazul unei coloane cu bule — fie trebuie produsă din exterior pentru evitarea unei separări de faze, ca la suspendarea sau gazarea în reactoarele cu agitare. Cu ajutorul vitezei de alunecare a celor mai mari bule stabile şi al unui parametru de circulaţie se pot forma caracteristici adimensionale cu care se determină apoi cele mai importante proprietăţi materiale şi geometrice. În articol se descrie pe larg o metodă pentru modelarea unor reactoare care funcţionează cu mai multe faze. Baza metodei reprezintă un compromis între clasica analiză dimensională şi modelarea fundamentată clasic. Ca exemple de aplicabilitatea metodei propuse se discută coloana cu bule şi reactoare cu agitator cu gazare străină, la punctul de înnecare sau la domeniul de tranziţie.

ZEHNER, P., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 7, iul. 1988, p. 531—539.

E.B.

Descompunerea prin rectificare a unor amestecuri formate din trei substanţe. Descompunerea prin rectificare a unor amestecuri formate din trei substanţe este posibilă numai în mai multe trepte. Dacă în amestec se formează un amestec azeotrop sau mai multe din asemenea amestecuri, atunci posibilităţile de separare devin anevoioase. Pentru evaluarea comportării la echilibru a amestecurilor ternare este de importanţă cunoaşterea suprafeţei de fierbere şi a desfăşurării liniilor de distilare. Cunoaşterea suprafeţei de fierbere permite o mai bună înţelegere a rectificării amestecurilor ternare. Folosirea aşa-numitelor linii de distilare permite obţinerea de indicaţii cantitative cu privire la compoziţia în produse a amestecului. În articol se prezintă o metodă sistematică care permite stabilirea în prealabil, a unor separări cantitative, chiar în cazul unor sisteme foarte complexe. Eficacitatea acestei metode la planificarea unui proces este explicată cu ajutorul unui exemplu, anume al separării unor amestecuri azeotrope cu ajutorul unei substanţe auxiliare. Se indică criterii pentru alegerea celei mai indicate substanţe auxiliare. Exemplul ales a fost absolutizarea etanolului fie cu toluen, fie cu etilenglicol, ambele procese fiind realizate în tehnică.

STICHLMAIER, J., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 9, sept. 1988, p. 747—745,

E.B.

Obţinerea unor materiale anorganice dispersate fin prin uscare prin congelare. La procesul de uscare prin congelare, trecerea de faze solid-lichid (sublimare) nu are loc la suprafaţa produsului, ca în cazul uscării prin vaporizare, ci la suprafaţa germenului de gheaţă. Deoarece transportul cristalelor de gheaţă spre suprafaţa produsului nu este posibil, frontul de sublimare se deplasează din ce în ce mai mult spre interiorul produsului, pe măsura creşterii duratei de uscare. Ca urmare, toate substanţele solide şi dizolvate se menţin în poziţiile în care se găseau la congelare şi, deci, nu se produc deplasări de concentraţii ca urmare a procesului de uscare. În modul acesta rezultă matrici de solide, moi şi afînate, avînd suprafaţă interioară apreciabil mai mare decît cea rezultată la procesul de uscare prin vaporizare. Întrucît paleta de parametri care intervin la procesul de congelare este mai mare, trebuie investigată comportarea la temperatură scăzută a produsului care trebuie uscat, folosind în acest scop analiza termodiferenţială sau măsurarea conductibilităţii produsului în timpul procesului de congelare, respectiv de topire. În modul acesta se pot obţine indicaţii cu privire la poziţia punctului de transformare, ceea ce poate folosi la stabilirea parametrilor adecvaţi pentru proces. Probleme speciale apar atunci cînd apa este înlocuită parţial sau total cu un solvent organic. Uscarea prin congelare se aplică în diferite domenii ale industriei anorganice, dintre care mai importante sînt: obţinerea de catalizatori, prepararea unor pulberi oxidice, fine, pentru ceramica industrială, pigmenţi de coloranţi şi componente de aliaje, cît şi domeniul obţinerii de pulberi metalice. Toate aceste aspecte sînt discutate în articol.

RUDOLPH, D. şi REETZ, T., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 10, oct. 1988, p. 434—437.

E.B.

Reactoare multifuncţionale pentru cataliza eterogenă. La proiectarea unor reactoare există diferite posibilităţi pentru folosirea proceselor de transfer de masă şi de căldură pentru optimizarea conducerii reacţiilor, pe de o parte, în exteriorul patului de catalizator, de exemplu la un răcitor intermediar sau un separator în circuitul sintezei, pe de altă parte, chiar în însuşi patul de catalizator. Aceasta a doua posibilitate conduce la construcţii mai complicate de reactor, dar prezintă premise mai bune pentru optimizarea procesului. Prezenta lucrare se ocupă cu considerea dirijată a proceselor de transfer de masă şi de căldură repartizate local pentru proiectarea unor reactoare pentru catalize eterogene. Întrucît asemenea reactoare sînt mai mult decît simple recipiente pentru catalizator, ele sînt denumite reactoare „multifuncţionale" sau „lărgite". Este prezentată o clasificare care cuprinde configuraţii convenţionale şi noi de reactoare şi, deci, sprijină conducerea optimă a reacţiilor pentru fiecare caz. Clasificarea reactoarelor catalitice în ceea ce priveşte transferul de masă şi de căldură este însoţită de opt exemple din domeniul producţiei de chimicale de bază: 1. procesul Catasulf (pentru desulfurarea unor gaze acide); 2. reactorul cu membrană de paladiu (pentru obţinerea de hidrogen prin reformarea cu abur a metanului); 3. reactorul cu pat fluidizat şi recirculaţie; 4. reactorul cu pat fix irigat (pentru sinteza metanolului); 5. reactorul cu catalizator din metale preţioase pe suporturi metalice (pentru arderea catalitică); 6. filtrul de oxidare biologică (pentru tratarea apelor reziduale); 7. regeneratorul catalitic de căldură (pentru oxidarea bioxidului de sulf); 8. reactorul cromatografic cu flux alternativ (pentru denitrurarea gazelor de ardere). Dintre cele opt tipuri de reactoare prezentate, trei (1, 6 şi 7) sînt aplicate industrial, trei (3, 5 şi 8) ilustrează stadiul actual al tehnicii şi două (2 şi 4) mai necesită unele dezvoltări pentru rezolvarea unor probleme. Modelul „lărgit" de reactor s-a dovedit a fi un cadru adecvat pentru proiectarea reactoarelor şi manifestă o analogie neechivocă între configuraţii cu procese de transfer de masă şi de căldură corespunzătoare. Trebuie, însă, menţionat că avantajele reactoarelor lărgite — eficienţă mai mare şi economisirea unor părţi din instalaţie — sînt compensate printr-o deservire mai complicată, o proiectare mai exigentă şi o construcţie mai costisitoare. De aceea, aplicarea acestei

alternative pe scară industrială trebuie bine justificată funcţional şi economic.

AGAR, D. W. şi RUPPEL, W., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 9, sept. 1988, p. 731—741.

E.B.

Eliminarea strangulărilor tehnologice datorate schimbătoarelor de căldură. Limitarea resurselor pentru noi investiţii face necesară eliminarea strangulărilor din instalaţiile existente pentru mărirea capacităţii. În plus, deoarece unele dintre acestea au fost proiectate şi construite în perioada cînd energia era mult mai ieftină, se impune luarea de măsuri pentru conservarea energiei. În cazul schimbătoarelor de căldură, prin utilizarea echipamentului existent la întregul potenţial se reduc la minim investiţiile. În acest sens sînt analizate căile directe de acţiune prin: trecerea de la operarea în serie la cea paralelă, interschimbarea circuitelor de fluid, mărirea vitezei aerului de răcire, înlocuirea tubulaturii cu sau fără modificarea proiectului. Se fact totodată recomandări pentru reducerea consumului energetic şi creşterea eficienţei, o atenţie specială acordîndu-se controlului din proiect a fenomenelor de murdărire.

MUKHERJEE, R., Hydroc. Process., 67,, nr. 7, iul. 1988, p. 47—49.

T.S.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Un proces hidrometalurgic de extragere a aurului. Actualmente, hidrometalurgia constituie un sector de cercetări avansate pentru dezvoltarea unor procese de tratamente ale unor surse metalurgice secundare şi sărace. Prezentul studiu a fost direcţionat asupra recuperării aurului din soluţii de apă regală, cu intenţia de a sugera procese alternative de separare şi purificare a metalului din matrici complexe, cum sînt aşa-numitele minerale „dificile" la care leşierea ciano-alcalină convenţională conduce la randamente de leşiere scăzute. Dintre solvenţii testaţi pentru extracţie, cele mai bune rezultate au fost obţinute cu amina terţiară trioctilamina (TOA). Ca minerale cu conţinut de aur s-au folosit cuarţuri, pirite, calcopirite, stibine etc. Procesul hidrometalurgic constă în leşierea mineralului cu apă regală, urmată de extragerea selectivă, cu TOA, a aurului sub forma unui complex cloro-auric. Îndepărtarea completă a ionilor străini din matricea minerală se realizează cu ajutorul unui număr redus de spălări. Reextragerea aurului este practic completă (99%), totalul impurităţilor metalice fiind sub 100 p.p.m. Metoda propusă prezintă avantaje, putînd fi aplicată şi la minerale cu conţinut ridicat de sulfuri, la ape reziduale industriale şi la reziduuri de la leşieri.

BARONCELLI, F., CARLINI, D., FABIANI, C., SIMONETTI, E. şi PIZZELLA, E., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 9, sept. 1988, p. 66—69.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Chimia compuşilor C_1. XI. Utilizarea CO_2 în sinteza organică. Datorită accesibilităţii şi preţului scăzut al dioxidului de carbon, acesta este o materie primă atractivă, ceea ce explică extinderea lucrărilor de cercetare în direcţia valorificării CO_2 în sinteza organică. Pe baza datelor de literatură, autorul descrie procedeele principale aplicate sau studiate. Astfel, se descrie schema tehnologică de obţinere a ureei din CO_2 şi NH_3. Se menţionează ca interesantă sinteza ureei şi a etilenglicolului din CO_2, NH_3 şi etilenoxid. Se descrie reacţia oxizilor de olefine cu CO_2 în prezenţă a diferiţi catalizatori, cu formarea carbonaţilor ciclici. Se analizează mai multe exemple de inserţie a CO_2 în molecule organice, reacţia de obţinere a acidului formic şi a formiatului de metil, sinteza metanolului prin hidrogenarea CO_2. Se descrie un procedeu industrial de obţinere a CO din CO_2 şi hidrocarburi cu indicarea consumurilor specifice de materii prime şi energie. Se consideră că într-un viitor apropiat bioxidul de carbon va deveni o materie primă imporatantă în industria organică.

OGONOWSKI, J., Chemik, 42, nr. 6, iun. 1988, p. 154—158.

T.A.

Chimia compuşilor C_1. XII. Utilizarea metanului în sinteza organică. În lucrare se descriu principalele căi de utilizare a metanului în tehnologia organică industrială, cum ar fi obţinerea gazului de sinteză, oxidarea metanului la formaldehidă, sinteza acidului cianhidric, obţinerea negrului de fum, a derivaţilor cloruraţi ai metanului, a sulfurii de carbon şi altele. Se prezintă nivelul actual al cercetărilor privind direcţiile noi de utilizare a metanului în sinteza organică cu menţionarea catalizatorilor folosiţi, mecanismelor de reacţie şi a condiţiilor de lucru. Se subliniază că metanul poate reprezenta o materie primă alternativă pentru o serie de sinteze organice bazate în prezent pe alte surse de materii prime.

OGONOWSKI, J., Chemik, 41, nr. 9, sept. 1988, p. 235—240.

T.A.

Aspecte asupra mecanismelor şi cineticii hidrogenării cărbunelui. Hidrogenarea cărbunelui este o metodă importantă de lichefiere pentru producerea carburanţilor sintetici lichizi. Reacţiile care apar în timpul hidrogenării şi extracţiei cu solvenţi sînt interesante, dar complexe. Lucrarea face o trecere în revistă a proceselor de hidrogenare a cărbunelui, în special a aspectelor privind mecanismele şi cinetica de reacţie. De asemenea, pentru o expunere completă a problemei, se discută rolul jucat de solvenţi, catalizatori şi substanţele minerale prezente în cărbune în timpul hidrogenării.

NAG, N. K. şi VAIDYESWARAN, R., J. Scient. Ind. Res., 47, nr. 3, mart. 1988, p. 138—151.

T.S.

Produse intermediare organice cu conţinut de oxigen din gaz de sinteză. III. Reacţii de omologizare în vederea obţinerii de alcooli, aldehide şi acizi carboxilici, cît şi derivaţi ai acestora. În primele două părţi ale studiului au fost prezentate şi evaluate procedee pentru obţinerea de etilenglicol prin hidrogenarea directă a oxidului de carbon, respectiv prin sinteze indirecte folosind etape intermediare dependente de sinteză. Articolul de faţă se referă la lucrările de cercetare şi stadiul de dezvoltare în vederea obţinerii unor produse cu mase moleculare mici, de importanţă industrială. Aceste produse se prepară fie prin hidrocarbonilarea metanolului (etanolului, acetaldehidei), fie din derivaţi ai acidului acetic, care, la rîndul lor, se poate obţine prin carbonilarea metanolului (etilidendiacetat şi acetaldehidă, acetat de etil, acid propionic etc.). Deosebită atenţie este acordată hidrocarbonilării metanolului pentru obţinerea de etanol, deoarece deshidratarea acestuia deschide o cale selectivă pentru trecerea de la gaz de sinteză/metanol la etilenă. O transformare incompletă a metanolului şi o selectivitate nesatisfăcătoare, precum şi concurenţa bioalcoolului ieftin împiedică încă o folosire comercială a procedeului. Problematică mai este aici şi o valorificare tehnico-economică a obţinerii etanolului prin hidrocarbonilarea metanolului, în comparaţie cu alte căi de sinteză dependente de gazul de sinteză. Actualmente se preferă hidrogenarea directă cu CO sau hidrogenarea acidului acetic, respectiv a unor derivaţi ai acestuia. Ambele variante au fost testate pe staţii experimentale. Şi hidrocarbonilarea metanolului la acetaldehidă, respectiv a derivaţilor acidului acetic, este obiectul cercetărilor chimice deoarece deschide căi pentru obţinerea, favorabilă din punct de vedere tehnico-economic, a unor produse chimice importante. În articol se discută şi o serie de alte hidrocarbonilări: a altor alcooli alifatici decît metanolul sau a unor alcooli cu structuri aromatice, a unor esteri, a acetatului de metil la acetaldehidă, la etilidendiacetat, la acetat de etil, la acid propionic etc. Toate aceste hidrocarbonilări sînt reacţii de omologizări, prin omologizări înţelegîndu-se aici toate variantele prelungirii selective a catenelor unor compuşi cu conţinut de oxigen (alcooli, esteri, acizi carboxilici etc.) prin reacţii cu gaz de sinteză.

NOWAK, S., WALTER, K., FREIBERG, J. şi LÜCKE, B., Chem. Tech (Leipzig), 40, nr. 10, oct. 1988, p. 413—419.

E.B.

Oxidarea la temperatură scăzută a cărbunilor bituminoşi: implicaţiile ei structurale. Cînd cărbunii sînt expuşi condiţiilor atmosferice, are loc un proces de oxidare lentă în contact cu aerul. Cu cît temperatura atmosferei ambiante este mai mare, cu atît oxidarea se produce cu o viteză mai mare, care depinde şi de alţi diverşi factori: tipul cărbunelui, conţinutul de umiditate, mărimea particulelor, extinderea oxidării şi compoziţia aerului ambiant (de exemplu concentraţia în oxigen şi umiditatea). Scopul prezentului studiu a fost găsirea unor corelaţii între natura chimică a cărbunelui şi extinderea oxidării, precum şi obţinerea de informaţii cu privire la mecanismul oxidării la temperatură scăzută, asemenea informaţii fiind folositoare pentru găsirea unor agenţi care să întîrzie, respectiv să inhibe oxidarea şi, în consecinţă, auto-încălzirea. Întrucît în prezent există o lipsă de teste standardizate, adecvate, pentru determinarea gradului de alterare a cărbunilor, în prezentul studiu s-au folosit date FT—IR (Fourier-transform infrared spectroscopy = spectroscopie în infraroşu cu transformare Fourier) şi de analiză elementară, pentru a se putea urmări extinderea oxidării şi unele aspecte ale desfăşurării reacţiei cu oxigenul. În studiu s-a folosit un cărbune bituminos provenit din Africa de Sud. Probele de cărbune au fost oxidate la 60, 100 şi 140°C, timp de diverse zile (pînă la 20 zile). Studiul a dovedit existenţa unei corelaţii între parametrii tratamentului (temperatura şi durata oxidării) şi datele spectroscopice, şi, de asemenea, greutatea şi compoziţia elementară a probelor de cărbune tratat. Cînd temperatura şi durata oxidării cresc, se distinge o diminuare a numărului de grupe CH alifatice şi o formare a grupelor oxigenate stabile, cum ar fi grupele carbonil (acizi arilcarboxilici). S-au făcut consideraţii preliminare cu privire la mecanismul oxidării la temperatură scăzută.

TOGNOTTI, L., BERTOZZI, G., PETARCA, L., d'ALESSIO, A. şi BENEDETTI, E., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 9, sept. 1988, p. 76—80.

E.B.

1,5-Diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina — un nou activator pentru agenţi de albire. Un agent de spălare complet conţine 12—16 substanţe diferite a căror interacţiune optimă este decisivă pentru calitatea agentului de spălare. Micşorarea temperaturii de spălare, interesantă din punct de vedere economic, este problematică în special pentru acţiunea de albire a agentului de spălare, deoarece agenţii de albire peroxidici, uzuali, au acţiune puternic dependentă de temperatură. Perboratul de sodiu, folosit pe scară largă, hidrolizează în soluţie apoasă cu formare de peroxid de hidrogen. Acesta, în mediul alcalin de spălare, formează anionul perhidroxid, care are acţiune de albire. Pentru realizarea unei acţiuni de albire chiar la temperaturi scăzute, s-au concentrat cercetările pentru găsirea unor agenţi de spălare stabili şi eficienţi şi pentru activarea acţiunii de albire a perboratului de sodiu la temperaturi sub 80°C. Folosirea unor activatori pentru agenţii de albire reprezintă o cale de rezolvare a acestor probleme. Din punct de vedere comercial, cei mai buni activatori ai agenţilor de albire sînt: tetraacetiletendiamina (TAED), pentaacetilglucoza (PAG) şi tetraacetilglicolurilul (TAGU), care sînt compuşi N-, respectiv O-acetilaţi. Hotărîrea pentru folosirea 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazinei (DADHT) ca activator al agenţilor de albire este rezultatul cercetărilor efectuate în industria chimică şi a detergenţilor din R.D.G. şi se bazează pe testarea unui mare număr de compuşi N- şi O-acetilaţi, cu respectarea criteriilor menţionate. Materiile prime pentru obţinerea de DADHT sînt formaldehida, ureea şi acetanhidrida, iar ca produse intermediare apar metilendiureea şi 2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DHT). În prima treaptă a sintezei, 180—200°C, din uree şi formaldehidă rezultă DHT, iar în a doua treaptă, la 90—100°C şi în prezenţă de acid sulfuric, drept catalizator, din DHT şi acetanhidridă se formează DADHT. Ambele etape sînt discontinue. Randamentele realizate la cele două etape sînt 92, respectiv 90% (în raport cu DHT, respectiv în raport cu acetanhidrida). Pe baza testelor cu privire la toxicitate şi la biodegradabilitate, s-a tras concluzia că DADHT, ca adaos la detergenţi, este nenociv din punct de vedere fiziologic şi ecologic.

BECKHAUS, W., KIESSLING, W., SCHMIDT, H. şi VOIGT, D., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 10, oct. 1988, p. 423—437.

E.B.

Dezvoltarea şi testarea în tehnică a unui procedeu pentru hidrogenarea α-metistirenului. Fabricarea fenolului după procedeul cumen—fenol cuprinde ca etape: alchilarea benzenului cu propenă, oxidarea cumenului la hidroperoxid de cumen şi descompunerea hidroperoxidului de cumen în acetonă şi fenol. În special la etapele de oxidare şi descompunere se formează şi produse secundare, care influenţează în mod apreciabil economicitatea procesului. La prelucrarea distilativă a amestecului de descompunere, produsele secundare sînt îmbogăţite în două fracţiuni: fracţiunea de hidrocarburi (α-metilstiren) şi fracţiunea de gudroane fenolice (acetofenonă, dimetilfenilcarbinol, α-metilstireni, dimeri, cumilfenoli). În dependenţă de condiţiile de oxidare şi descompunere, o tonă de fenol poate conţine 50—60 kg α-metilstiren. Prin prelucrarea componentelor din grudroanele fenolice la α-metilstiren, cantitatea de α-metilstiren se poate ridica la 80—85 kg/t fenol. O cale pentru valorificarea α-metilstirenului o reprezintă hidrogenarea lui la cumen, care este condus în etapa de oxidare. Pentru această hidrogenare a fost elaborat un procedeu pe baza unui catalizator de Cu-ZnO, de la VEB Leuna-Werke (R.D.G.). Avantajele procedeului faţă de procedeul clasic sînt: domeniul larg al parametrilor — în special al temperaturilor —, selectivitate ridicată şi folosirea unui catalizator ieftin. Pe baza procedeului elaborat, discutat în articol, a fost realizată la VEB Leuna Werke o instalaţie pentru hidrogenarea a 5000 t/a α-metilstiren, a cărei schemă de principiu este prezentată. Calitatea cumenului obţinut în proces (cu impurităţile specifice hidrogenării: sub 0,01% α-metilstiren, sub 0,01% izopropilciclohexan, circa 0,3% 2,4-difenil-2-metilpentan) permite introducerea lui direct în etapa de oxidare. Instalaţia lucrează de trei ani, cu circa 70% din capacitate, fără schimbarea, respectiv regenerarea catalizatorului. Se aşteaptă o prelungire mare a duratei de funcţionare a catalizatorului, fără ca să intervină o modificare a calităţii produsului.

GRASSHOFF, E., GROSSER, A., HOFMANN, R., KIESSLING, W. RAUE, B. şi WAGNER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 10, oct. 1988, p. 428—431.

E.B.

Suporturi de polimeri pe bază de stiren obţinuţi prin polimerizare în suspensie. Problema majoră la prepararea unor suporturi de polimeri prin derivatizarea polimerului este posibilitatea formării unor reacţii secundare în polimer. Produsele secundare ale reacţiei nu pot fi îndepărtate din polimerul derivatizat, rămînînd astfel sub formă de contaminanţi în polimer. Sintezele diferiţilor monomeri stirenici reactivi şi folosirea lor pentru suporturi din polimeri pe bază de stiren au fost prezentate de autori în lucrări anterioare. În acest articol sînt revăzute aspectele generale ale sintezei unui număr de monomeri stirenici reactivi şi ale unor răşini stirenice avînd diferite grade de reticulare şi purtînd o varietate de funcţionalităţi, conferite de grupele funcţionale brom, metoxi, clormetil, hidroximetil, hidroxietil sau hidroxi(4-metoxifenil)metil. Au fost supuse copolimerizării în suspensie (picături) stirenul, divinilbenzenul şi monomerii stirenici funcţionalizaţi (reactivi). Sînt prezentate date cu privire la capacitatea de umflare ale unor probe din aceste răşini în diferiţi solvenţi: tetrahidrofuran, toluen, diclormetan, dioxan, acetat de etil, dimetilformamidă şi metanol. Rezultatele obţinute sînt discutate în funcţie de natura solventului utilizat, gradul lui de reticulare şi de efectul diluantului monomerului asupra structurii matricei de polimer. Sînt descrise o serie de reacţii-model efectuate pe grupele funcţionale legate de răşini şi sînt discutate rezultatele obţinute în funcţie de capacitatea de umflare a răşinii şi a compatibilităţii polimer—substrat. Pe baza unor micrografe optice ale unei răşini polistirenice tipice se discută

structura suprafeței și a matricei rășinilor. Se sugerează că de multe ori factori topochimici au influențe substanțiale asupra reactivității grupelor funcționale legate de matricele polimerului reticulat.

ARSHADY, R., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 9, sept. 1988, p. 70—75.

E.B.

PETROCHIMIE

Aspecte economice ale obținerii MTBE. Metilterțbutileterul se produce industrial prin reacția catalitică dintre metanol și izobutenă. Catalizatorul cel mai frecvent folosit este o rășină schimbătoare de ioni acidă. O altă alternativă o constituie utilizarea drept catalizator a acidului sulfuric. Articolul analizează comparativ costurile de producție pentru obținerea MTBE în prezența acidului sulfuric, funcție de amplasarea instalației industriale. Întrucît în structura prețului de cost cheltuielile predominante le reprezintă materiile prime—amestecul de butene și metanolul—rentabilitatea producției depinde de disponibilitatea acestora la prețuri reduse.

AL-SARALLAH, A. M. și LEE A. K. K., Hydroc. Process., 67, nr. 7, iul. 1988, p. 47—49.

T.S.

Instalații cuplate pentru producerea MTBE și de alchilare. Includerea unei instalații de MTBE pe fluxul de gaze de la cracarea catalitică în strat fluidizat în amonte de instalația de alchilare duce la obținerea a încă unui component pentru amestec în benzină; în vederea ridicării cifrei octanice. Prin aceasta se îmbunătățește și calitatea fracției de olefine care se alimentează la alchilarea cu acid sulfuric, deoarece în acest caz preferința alchenelor din punctul de vedere al cifrei octanice a alchilatului scade în ordinea: butenă 2, butenă 1 izobutenă. Este cunoscut că la MTBE, din fluxul de butene izomere este consumată numai izobutena.

MASTERS, K. R. și PROHASKA, E. A., Hydroc. Process, 67, nr. 8, aug. 1988, p. 48—50.

T.S.

APE REZIDUALE

Utilizarea agenților de floculare la epurarea apelor reziduale. După un scurt istoric al epurării apelor industriale, se definesc noțiunile de bază, făcîndu-se distincție între agenți primari de floculare (coagulanți) și agenți secundari de floculare (floculanți), aceștia din urmă fiind în multe cazuri polielectroliți care nu formează flocoane ei înșiși, ci unesc particulele fine, solide, existente, la flocoane mai mari. Se dau cîteva date economice care justifică tendința manifestată în ultimul timp de a se îndepărta cît mai complet apa din nămolul obținut la floculare. Un capitol al articolului tratează compoziția, caracteristicile fizice și fizico-chimice, cît și utilizările agenților de floculare (floculanților). În legătură cu procesul de floculare, se discută procedeele deshidratării nămolului, ce poate avea loc prin filtrare sau sedimentare. Sînt menționate aspectele toxicologice ale floculanților, precum și prepararea soluțiilor și stabilitatea lor. Se tratează exemple mai semnificative din domeniul utilizării polielectroliților la epurarea apelor și anume, în instalații de limpezire, la exploatarea cărbunilor, în biotehnologie și la prepararea minereurilor de fier. În final se fac considerații privind importanța economică a floculanților.

HORACEK, H., Şeifen-Öle-Fette-Wachse, 114, nr. 11—12, 18 iul. 1988, p. 447—455.

A.W.

Utilizarea alumosilicaților la coagularea apelor reziduale de la rafinarea petrolului. S-a experimentat în laborator epurarea apelor reziduale de la rafinarea petrolului și a altor tipuri de ape reziduale cu ajutorul unor agenți de coagulare neclasici, ca argila sau bauxita, care au fost tratați în prealabil cu acid sulfuric sub încălzire și agitare timp de 3—10 h, obținîndu-se suspensii ce conțin sulfat feric și sulfat de aluminiu. Rezultatele tratării apelor s-au apreciat după caracteristicile uzuale, cum ar fi turbiditatea determinată cu un nefelometru de tip NEM, consumul chimic de oxigen (CCO determinat după metoda standard cu bicromat și viteza de sedimentare. La folosirea argilei în concentrație de 0,336 mg/dm³ CCO a scăzut cu 90%, iar la coagularea cu bauxită în concentrație de 72 mg/dm³ — cu circa 86%. Bauxita dă rezultate mai bune în ceea ce privește mărirea vitezei de sedimentare. În trei exemple de tratare cu doze optime de coagulanți a rezultat apă epurată cu turbiditate mai scăzută în comparație cu apa potabilă.

TABAKOV, D. și MARICI, C., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 8, aug. 1988, p. 350—352.

T.A.

Epurarea apelor impurificate cu uleiuri provenite de pe vapoare. Pe baza datelor experimentale obținute s-a propus o schemă tehnologică pentru un procedeu de epurare a apelor de pe vapoare, impurificate cu produse petroliere. Schema include operații de decantare, coagulare, filtrare mecanică și adsorbție. La folosirea drept coagulanți a $Al_2(SO_4)_3$ și $Al_2(OH)_5Cl$, în prezență de 0,5 mg/l floculant, conținutul în impurități petroliere scade cu 70—80% fără floculant această scădere fiind de numai 45—50%. După operația finală de tratare cu cărbune activ, conținutul în produse petroliere scade sub 1 mg/l.

DOBREVSKI, I., PANAIOTOVA, T. și PRODANOVA, S., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 7, iul. 1988, p. 312—314.

T.A.

Neutralizarea apelor reziduale cu CO_2. Multe uzini încearcă să realizeze neutralizarea apelor reziduale prin amestecarea apelor alcaline și acide, ceea ce duce de obicei la un rest alcalin. Neutralizarea apelor alcaline cu acizi minerali este posibilă, dar destul de problematică din punct de vedere tehnic. Apele alcaline avariază instalațiile de canalizare și fundația clădirilor, putînd totodată să dăuneze viețuitoarelor și instalațiilor de epurare biologică. În articol se prezintă pe scurt două sisteme eficiente de neutralizare a apelor reziduale cu CO_2: prin intermediul unei instalații de agitare și prin intermediul unei coloane, ambele fiind sisteme continue; neutralizarea în șarje se recomandă numai la cantități mici de ape. Se scot în evidență avantajele neutralizării cu CO_2: controlul mai simplu al *p*H-ului, ușurința manipulării CO_2 și a produselor de carbonatare, economicitatea. În afară de industria de băuturi, care este familiarizată cu CO_2, tot mai multe întreprinderi industriale recunosc avantajele neutralizării cu dioxid de carbon; în acest sens se menționează: instalațiile de curățat sticlele pentru băuturi, reglarea *p*H-ului în piscine, pregătirea apei potabile, regenerarea schimbătorilor de ioni la desalinizarea parțială a apei potabile (procedeul Carix).

PEUCKERT, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114 (84), nr. 11—12, 18 iul. 1988, p. 474—477.

A.W.

POLUARE

Studiul termodinamic asupra amestecului clor—acid izocianuric în mediu apos. Derivații N-cloruranți ai 1,3,5-triazin 2,4,6-trionă sau acid cianuric sînt produși curent utilizați ca surse de clor în detergenți și apele piscinelor. Lucrarea prezintă o metodă de calcul care permite obținerea concentrațiilor la echilibru în soluții apoase de acid cianuric și derivații lor cloruranți, în funcție de *p*H, raportul clor/acid cianuric și concentrația în ioni clorură. S-a studiat influența fiecărui parametru asupra diferitelor echilibre, în condiții apropiate de cele de utilizare a acestor compuși în apele piscinelor.

SOLASTIOUK, B. și DEGLISE, X., Can. J. Chem., 66, nr. 9, sept. 1988. p. 2188—2193.

T.S.

Biofiltre: Microbii rezolvă probleme de aer viciat. După rezolvarea cu succes, cu ajutorul unui biofiltru, a problemelor de miros al aerului evacuat de la treapta de aerare a unei instalații de limpezire, după 1981 au fost intensificate cercetările vizînd epurarea unor curenți de aer rezidual conținînd solvenți, pe biofiltre, respectiv prin biospălătoare. Buna

funcţionare a unor asemenea instalaţii de epurare este condiţionată de respectarea următoarelor: substanţele vătămătoare trebuie să fie reţinute de materialul de filtru umed sau de lichidul de spălare; substanţele sorbite trebuie să fie biodegradabile; metabolitii nu trebuie să influenţeze în mod negativ procesul de degradare biologică; microorganismelor trebuie să li se ofere condiţii de viaţă optime (umiditate, temperatură, conţinut de oxigen, nutriţie constantă, *p*H); eliminarea substanţelor conţinute în aer depinde de viteza de degradare, de concentraţia substanţelor, vătămătoare şi de durata de reţinere în stratul filtrant, respectiv lichidul de spălare. Au fost efectuate experienţe la scară de laborator cu acrilat de metil, dimetildisulfură, metiletilcetonă, clorură de metilenă şi toluen. Drept materiale filtrante s-au utilizat turbă şi compost. La concentraţii de solvent în aer de 1 g/m³, durata de şedere teoretică a aerului în materialul de filtrare a fost de 30—60 s. Durata de inducţie a filtrului a putut fi redusă la minim prin inocularea materialului filtrant cu nămol de la o instalaţie industrială de limpezire. Cu excepţia clorurii de metilenă, substanţele încercate au fost îndepărtate prin biofiltrare în proporţie de peste 90%. La îndepărtarea clorurii de metilenă prin biospălare, etapa determinantă de viteză şi astfel, gradul de eficacitate al spălătorului, a fost transferul de substanţă din aer în faza apoasă şi nu degradarea biologică a clorurii de metilenă. Aceste prime rezultate sînt considerate promiţătoare.

BENTZ, R., Chem. Ind., nr. 8, aug. 1988, p. 48—53.

A.W.

Studii asupra sorbţiei cadmiului în unele soluri. A fost studiată adsorbţia cadmiului în 8 tipuri de soluri cultivate, avînd *p*H-ul în domeniul 6,0—9,2 şi conţinutul total de cadmiu 0,45—0,95 μg Cd/g sol. Echilibrul a fost atins în trei ore. Izotermele de adsorbţie urmează ecuaţia de adsorbţie Freundlich. Desorbţia a fost studiată pe trei soluri cu *p*H variabil. S-a constatat că în solurile cu *p*H mai scăzut, sub 6, se poate realiza o desorbţie de peste 85%, în timp ce la solurile cu *p*H 6—8, desorbţia este de sub 50%. Rezultatele indică faptul că Cd este puternic adsorbit în solurile cu *p*H mare (> 7,0).

BANSAL, O. P., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 3, mart. 1988, p. 183—186.

T.S.

DIVERSE

Sisteme de expertiză pentru ingineria chimică. Hainele noi ale împăratului? Tehnica sistemelor de expertiză originară din S.U.A. a ajuns să fie cunoscută inginerilor din Europa abia de 4—5 ani. Ea poate deschide o nouă dimensiune a aplicaţiilor computerelor: prelucrarea ştiinţei, alături de prelucrarea datelor. Euforia şi refuzul au făcut loc unei evaluări cumpătate. Pînă în prezent, în lume au fost elaborate cîteva mii de sisteme de expertiză, dintre care cîteva sute pentru domeniul ingineriei chimice în sensul mai larg, aşa încît o descriere chiar şi a sistemelor mai importante nu mai este posibilă. Pe baza unui chestionar completat de aprox. 30 firme, în majoritate din S.U.A. din domeniul chimiei, al construcţiei de aparate, al sistemelor de hardware şi de software apar circa 200 de utilizări şi se pot face unele constatări statistice, cum sînt următoarele: Utilizări ale nteligenţei artificiale nu există practic în afara sistemelor de expertiză; aproape 60% din sistemele de expertiză au fost elaborate de echipe de experţi în diferite discipline, iar aproximativ 30% de ingineri individuali; aproape 70% din firme au colective de lucru care se ocupă de elaborarea unor sisteme de expertiză; pentru peste 90% din utilizări se folosesc aşa-numitele „shells" şi nu un limbaj de programare; succese au fost înregistrate mai ales la firmele care au început prin a prelucra proiecte la scară mică.

LIEBERAM, A., Chem. Ind., nr. 7, iul. 1988, p. 57—62.

A.W.

Îndepărtarea crustei depuse pe suprafeţele de transfer termic utilizînd metode chimice. Îndepărtarea crustei de pe ţevile schimbătoarelor de căldură în sistemul de răcire al unei rafinării locale a fost studiată folosind soluţii chimice în condiţii dinamice. Substanţele chimice utilizate pentru îndepărtarea crustei au fost sărurile disodice şi tetrasodice ale acidului etilendiamintetraacetic. S-a studiat viteza îndepărtării crustei ca o funcţie a duratei de decrustare, a temperaturii şi a concentraţiei substanţelor chimice. Îndepărtarea completă a crustei a fost efectuată recirculînd prin ţevi o soluţie apoasă conţinînd 20 000 p.p.m. (EDTA)Na_2, la 80°C, timp de 16 ore; s-a sugerat de asemenea un model matematic pentru descrierea procesului de dizolvare.

ABDUL-LATIF, N. A., AL-MADFAI, S. H. F. şi GHANIM, A. N., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 8, aug. 1988, p. 1548—1551.

A.W.

Prepararea de noi fluide de perfluoreteri prezentînd excelente stabilităţi la oxidare termică. S-a preparat o serie de eteri perfluor-alchilici (PFAE) cu masă moleculară mică, prin fluorurare directă. Au fost determinate proprietăţile de viscozitate-temperatură şi stabilităţile la oxidare. Corelaţiile viscozitate-temperatură au indicat că la creşterea catenei laterale şi la creşterea volumului substituentului din catena laterală, are loc o deteriorare a proprietăţilor vîscozimetrice (adică o creştere a pantei ASTM). În afară de aceasta, mărind raportul dintre carbon şi oxigen în aceşti compuşi s-a mărit de asemenea panta ASTM. Măsurătorile preliminare de stabilitate la oxidare au indicat că fluidele PFAE cu intensă ramificare laterală (adică cele conţinînd atomi de carbon cuaternar) ar putea fi mai puţin stabile şi decît cele care conţin o singură grupă de trifluormetil anexată şi decît cele care nu conţin deloc grupe laterale.

JONES, W. R., jr., BIERSCHENK, TH. R., JUHLKE, T. J., KAWA, H. şi LAGOW, R. J., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 8, aug. 1988, p. 1497—1502.

A.W.

Stabilitatea termică a tocoferolilor. Tocoferolii au un rol important în alimentaţia noastră, ca substanţe nutritive biologice. Datorită proprietăţilor lor deosebite, ei acţionează şi ca antioxidanţi. Nefiind volatili la temperaturi mai ridicate (ca BHA şi BHT) şi neprovocînd alterări de gust (TBHQ), respectiv de culoare (lecitină), ei pot fi utilizaţi şi pentru stabilizarea grăsimilor de gătit. Stabilitatea tocoferolilor la 180°C este relativ bună şi dependentă de grăsimea folosită. Cu cît indicele de iod al grăsimii de gătit este mai mare, cu atît stabilitatea termică a tocoferolilor este, în majoritatea cazurilor, mai bună.

PONGRACZ, G., Fat Sci. Technol., 90, nr. 7, iul. 1988, p. 247—251.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13 25 90 ,telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81 53 15 sau 15 68 99 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenţei
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide knownu trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

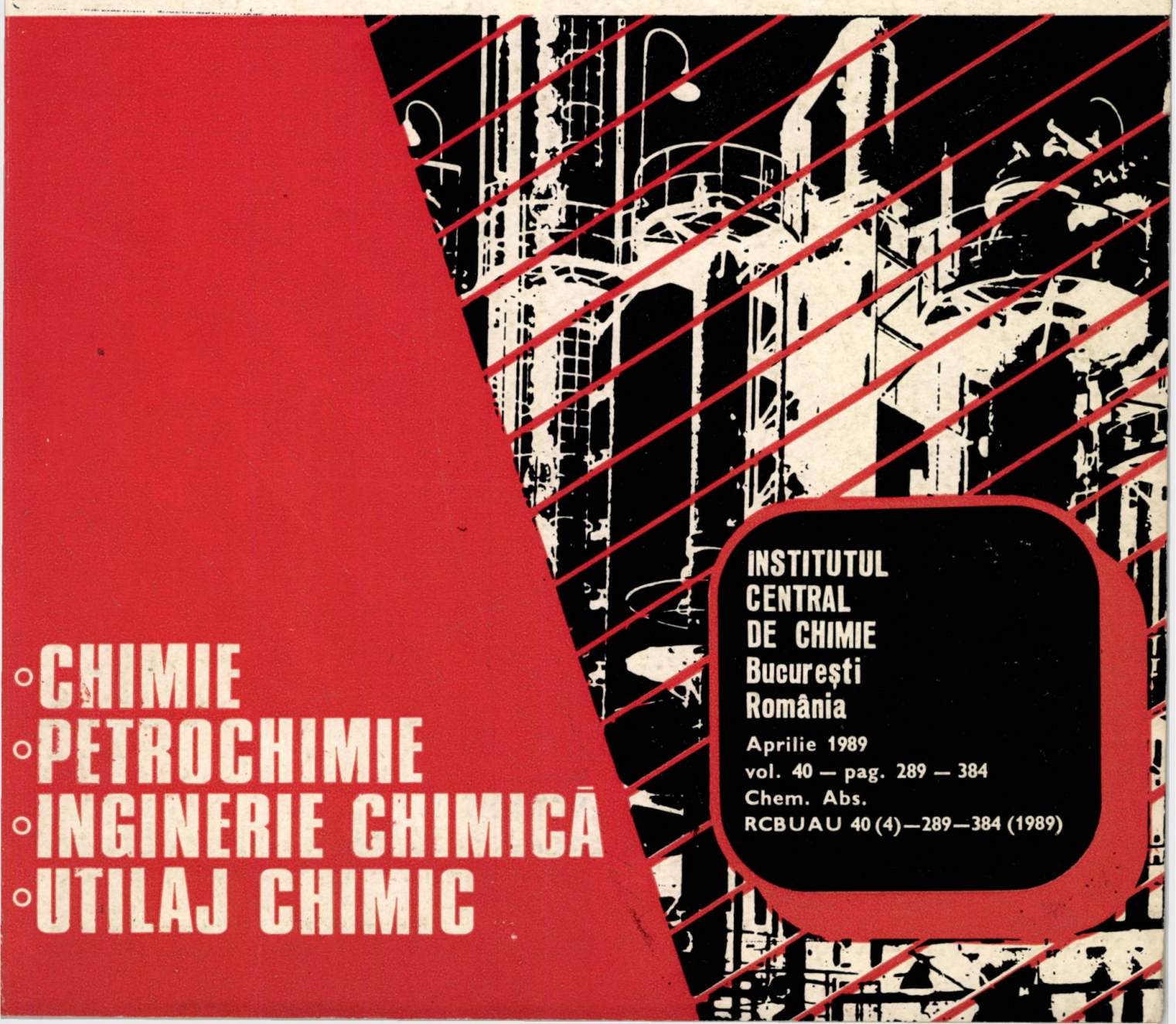
Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. • Telex: 11184/11697 Danex-R

4 .89 REFERÁLVA

E 1446

R 1989 -08- 08

REVISTA DE CHIMIE



INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Aprilie 1989
vol. 40 — pag. 289 — 384
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (4)—289—384 (1989)

- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company
Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B. 1-744
Phone: 15.60.51/15.60.52 • Telex: 11184/11697 Danex RR

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

aprilie 1989
vol. 40, pag. 289—376
Chem. Abs.:
RCBUAU 40 (4) 289—376 (1989)

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCĂ (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU.
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef);
VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie);
MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

4

R. DIMITRIU, E. CUIBAN, C. URSU, I. FARCAŞ şi F. CUIBAN

Transformările polietilenglicolului 200 în procesul de extracţie a aromatelor din benzine 293

E. JUGĂNARU, D. BOMBOŞ, A. POPA şi T. BOTA

Corelări structură — activitate la catalizatori Cu-Raney. Teste de hidrogenare efectuate cu diacetonalcool şi oxid de mesitil pentru catalizatori preparaţi în prezenţa unor polioli 297

R. AVRAM şi M. TRIFAN

Oxidarea antracenului în fază lichidă. I. Oxidarea antracenului cu oxigen în mediu de acid acetic 301

A. WOHL şi V. PĂRĂUŞANU

Aspecte teoretice cu privire la echilibrul chimic. I. Condiţii izocor—izoterme 305

G. JINESCU şi V. LAVRIC

Bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide. Transferul de masă 310

L. BADEA

O strategie pentru optimizarea bilanţului de materiale al unui sistem tehnologic în condiţii de flexibilitate 318

V. RADCENCO şi A. DOBROVICESCU

Optimizarea caracteristicilor instalaţiei criogenice de lichefiere a aerului prin laminare pe baza generării minime a entropiei la funcţionarea în condiţii reale 320

V. ŞOMOGHI

Studiul experimental al condensării unor componenţi puri în interiorul ţevilor orizontale 326

L. KÉKEDY

Tendinţe actuale în chimia analitică 333

M. VASILESCU şi V. TUFOI

Caracterizarea spectrofotometrică a membranelor cu cloroplaste imobilizate în alcool polivinilic 338

L. VLĂDESCU şi M. DUMITRA

Metodă extractiv-spectrometrică de determinare a fierului cu feron 341

S. D. ANGHEL, A. POPESCU, F. RÁCZ, E. TĂTARU şi E. CORDOŞ

Un generator de plasmă cuplată inductiv pentru spectroscopia de emisie 344

SCURTE COMUNICĂRI

A. NACU şi D. BÎLBĂ

Determinarea spectrofotometrică a rodiului şi paladiului cu ajutorul unor mercaptoanilide 350

R. Z. TUDOSE şi H. KADI

Determinarea experimentală a vitezei locale de uscare pe conturul unei sfere 351

Biotehnologie 353 • Brevete 304, 319 • Documentare 366 • Noutăţi pe meridiane 355 • Recenzii 292, 332, 337, 343, 352

CONTENTS

R. DIMITRIU, E. CUIBAN, C. RUSU, I. FARCAŞ, F. CUIBAN

Modification of Polyethyleneglycol 200 during the Extraction of Aromates from Gasolines 293

E. JUGĂNARU, D. BOMBOŞ, A. POPA, T. POPA

Structure-Activity Relation of Cu-Raney Catalysts. Hydrogenation Tests on Diacetonealcohol and Mesitylene Oxide for Catalysts Prepared in the Presence of Polyols 297

R. AVRAM, M. TRIFAN

Oxidation of Anthracene in Liquid Phase. I. Oxidation of Anthracene with Oxygen in an Acetic Acid Medium 301

A. WOHL, V. PĂRĂUŞANU

Theoretical Aspects of the Chemical Equilibrium. I. Isochore-Isothermal Conditions 305

G. JINESCU, V. LAVRIC

Pneumatic Recycling Bioreactor of the Liquid Phase. Mass Transfer 310

L. BADEA

Strategy of Optimization of the Material Balance of a Technological System Under Uncertainty Conditions 318

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Optimization of the Characteristics of the Cryogenic Air Liquefaction (by Throttling) Plant Based on Minimal Entropy Under Real Operating Conditions 320

V. SOMOGHI

Experimental Study of the Condensation of Pure Components within Horizontal Pipes 326

L. KÉKEDY

Up-to-date Aspects of the Analytical Chemistry 333

M. VASILESCU, V. TUFOI

Spectrophotometrical Characterization of the Immebilized Chloroplast Membranes in Polyvinyl Alcohol 338

L. VLĂDESCU, M. DUMITRA

Extracting-Spectrometrical Method of Iron Determination with Ferron 341

S. D. ANGHEL, A. POPESCU, F. RÁCZ, E. TĂTARU, E. CORDOŞ

Inductively Coupled Plasma Generator for Emission Spectroscopy 344

BRIEF REPORTS

A. NACU, D. BÎLBĂ

Spectrophotometrical Determination of Rhodium and Palladium with the Help of Mercaptoanilides 350

H. Z. TUDOSE, H. KADI

Experimental Determination of Local Drying Speed on a Sphere Line 351

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Р. ДИМИТРИУ, Е. КУЙБАН, К. РУСУ, И. ФАРКАШ, Ф. КУЙБАН

Превращения полиэтиленгликоля 200 в ходе экстракции ароматических соединений из бензинов 297

Е. ЖУГЭНАРУ, Д. БОМБОШ, А. ПОПА, Т. БОТА

Корреляции структура-активность для катализаторов Cu-Рэнея. Тесты по гидрогенизации, выполненные с диацетоновым спиртом и окисью мезитила, для катализаторов, приготовленных в присутствии полиолов 297

Р. АВРАМ, М. ТРИФАН

Окисление антрацена в жидкой фазе. I. Окисление антрацена кислородом в среде уксусной кислоты 301

А. ВОЛЬ, В. ПЭРЭУШАНУ

Некоторые теоретические аспекты относящиеся к химическому равновесию. I. Изокор-изотермические условия 305

Г. ЖИНЕСКУ, В. ЛАВРИК

Биореактор с пневматической рециркуляцией жидкой фазы. Перенос массы 310

Л. БАДЯ

Стратегия оптимизации материального баланса технологической системы в гибких условиях 318

В. РАДЧЕНКО, А. ДОБРОВИЧЕСКУ

Оптимизация характеристик криогенной установки сжижения воздуха путём дросселирования на основе минимального генерирования энтропии при функционировании в реальных условиях 320

В. СОМОГИ

Опытное изучение конденсирования чистых компонентов внутри горизонтальных труб 326

Л. КЕКЕДИ

Современные направления в аналитической химии 333

М. ВАСИЛЕСКУ, В. ТУФОЙ

Спектрофотометрическое определение характеристик мембран с хлоропластами иммобилизованными в поливиниловом спирте 338

Л. ВЛЭДЕСКУ, М. ДУМИТРА

Экстракционно-спектрометрический метод определения железа при помощи Феррона 341

С. Д. АНГЕЛ, А. ПОПЕСКУ, Ф. РАЦ, Э. ТЭТАРУ, Э. КОРДОШ

Генератор индуктивно сопряжённой плазмы для эмиссионной спектроскопии 344

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. НАКУ, Д. БЫЛБЭ

Спектрофотометрическое определение родия и палладия при помощи меркаптоанилидов 350

Р. З. ТУДОСЕ, Х. КАДИ

Экспериментальное определение местной скорости сушки по контуру шара 351

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

R. DIMITRIU, E. CUIBAN, C. RUSU, I. FARCAŞ, F. CUIBAN

Die Umsetzungen von Polyethylenglykol 200 während des Extraktionnsprozesses der Aromaten aus Benzinen 293

E. JUGĂNARU, D. BOMBOŞ, A. POPA, T. BOTA

Struktur-Wirkung — Korrelationen am Cu-Raney-Katalysator. Hydrierungsteste mit Diacetonalkohol und Mesityloxid für die in der Anwesenheit von Polyolen hergestellten Katalysatoren 297

R. AVRAM, M. TRIFAN

Oxidation von Antracen in flüssiger Phase. I. Oxidation von Antracen mit Sauerstoff im Essigsäuremedium 301

A. WOHL, V. PĂRĂUŞANU

Einige theoterische Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht. I. Isokor-isotherme Bedingungen 305

G. JINESCU, V. LAVRIC

Der Bioreaktor mit pneumatischem Umlauf der flüssigen Phase. Der Masseübergang 310

L. BADEA

Eine Strategie zur Optimierung der Stoffbilanz eines technischen Verfahrens in den Flexibilitätsbedingungen 318

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Optimierung der Eigenschaften der Kriogenanlage zur Luftverflüssigung durch Drosselung auf Basis von minimalen Entropieerzeugung bei dem Betrieb in realen Bedingungen 320

V. SOMOGHI

Experimentelle Untersuchung der Kondensation einiger reiner Komponenten im Inneren der waagerechten Röhren 326

L. KÉKEDY

Heutige Trends in der analytischen Chemie 333

M. VASILESCU, V. TUFOI

Spektrofotometrische Charakterisierung der Membrane mit imobilisierten Chloroplasten in Polyvinylalkohol 338

L. VLĂDESCU, M. DUMITRA

Extraktiv-spektrometrische Methode zur Bestimmung von Eisen mit Feron 341

S. D. ANGHEL, A. POPESCU, F. RÁCZ, D. TĂTARU, E. CORDOŞ

Ein Plasmagenerator, induktiv gekoppelt für die Emissionsspektroskopie 344

KURZBERICHTE

A. NACU, D. BÎLBĂ

Spektrofotometrische Bestimmung von Rhodium und Palladium mit Hilfe von Merkaptoaniliden 350

R. Z. TUDOSE, H. KADI

Experimentelle Bestimmung der lokalen Trocknungsgeschwindigkeit auf dem Umriss einer Kugel 351

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel „AZOMUREŞ" — Tg.-Mureş. Teilansicht

SOMMAIRE

R. DIMITRIU, E. CUIBAN, C. URSU, I. FARCAŞ, F. CUIBAN

Transformations du polyéthylèneglycol 200 au processus dextraction des aromates des essences 293

E. JUGĂNARU, D. BOMBOŞ, A. POPA, T. BOTA

Corrélations structure-activité aux catalyseurs Cu-Raney. Essais de hydrogénation effectués à diacétonalcool et oxyde de mésitil pour catalyseurs préparés en présence de quelques polyols 297

R. AVRAM, M. TRIFAN

Oxydation de l'anthracène en phase liquide. I. Oxydation de l'anthracène à oxygène en milieu d'acide acétique 301

A. WOHL, V. PĂRĂUŞANU

Quelques aspects théoriques concernant l'équilibre chimique. I. Conditions isochores-isothermes 305

G. JINESCU, V. LAVRIC

Bioréacteur à récirculation pneumatique de la phase liquide. Transfert de masse 310

L. BADEA

Une stratégie pour l'optimisation du bilan des matières d'un système technologique en conditions de flexibilité 318

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Optimisation des caractéristiques de l'installation cryogénique de liquefaction de l'air par lamination à base de l'engendrement minime de l'entropie au fonctionnement en conditions réelles 320

V. SOMOGHI

Etude expérimental de la condensation de quelques composants purs à l'intérieur des tuyaux horizontaux 326

L. KÉKEDY

Tendances actuelles dans la chimie analytique 333

M. VASILESCU, V. TUFOI

Caractérisation spectrophotométrique des membranes à chloroplastes immobilisés en alcool polyvinylique 338

L. VLĂDESCU, M. DUMITRA

Méthode extractivespectrométrique de détermination du fer à feron 341

S. D. ANGHEL, A. POPESCU, F. RÁCZ, E. TĂTARU, E. CORDOŞ

Un générateur du plasma couplé inductivement pour la spectroscopie d'émission 344

Brèves communications

A. NACU, D. BÎLBĂ

Détermination spectrophotométrique du rhodium et du palladium à l'aide de quelques mercaptoanilides 350

R. Z. TUDOSE, H. KADI

Determination expérimentale de la vitesse locale de séchage sur le contour d'une sphère 351

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Combinat d'Engrais Chimiques „AZOMUREŞ" — Tg.-Mureş. Vue partielle

recenzii

A. PAVEL (coordonator), A. I. MUSCAN, L.RIZEA: **„Siguranța în funcționare a utilajelor petrochimice"**, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1987, 370 pag.

Continuare firească a conținutului primului volum al lucrării, capitolul al șaselea are ca obiect de studiu „cedările camerelor de cocsare". Analiza disponibilității de capacitate portantă, în condiții de securitate tehnică a unor utilaje de tipul celui menționat, se impune ca urmare a constatării practice, în urma exploatării îndelungate sub sarcină, a manifestării unor fenomene de colaps mecanic. Pentru analizarea stabilității mecanice se studiază influența sarcinilor verticale permanente, a sarcinilor eoliene și seismice, a sarcinilor termice (axiale și inelare), precum și a sarcinilor de contur. Se expune, în continuare, problema termostabilității, respectiv a stabilității termomecanice și în condiții de fluaj. Paginile următoare ale capitolului sînt afectate analizării cauzelor, care pot conduce la cedări specifice camerelor de cocsare (studiindu-se atît caracteristicile materialelor de construcție, în funcție de condițiile de exploatare, cît și soluția de rezemare a acestor aparate).

În cadrul capitolului al șaptelea se face analiza detaliată și competentă a circumstanțelor, în care au survenit incidente de exploatare la reactoarele de cracare și de reformare catalitică, la reactoarele pentru hidrofinare și la alte reactoare tehnologice moderne, atrăgîndu-se atenția atît asupra compatibilității materialelor, cu condițiile reale de lucru, cît și asupra respectării cu strictețe a funcționabilității normale a utilajelor în discuție. Nu s-a neglijat, de asemenea, evidențierea influenței abaterilor geometrice (de tipul denivelărilor, îngenuncherilor, protuberanțelor, aplatizărilor etc.) generate la fabricarea sau în timpul transportării, al montării sau al exploatării utilajului analizat asupra rezervei de capacitate de lucru.

Capitolul al optulea studiază cazuri de avariere a recipientelor de presiune ridicată, cu diferite funcții tehnologice (reactoare, schimbătoare de căldură, separatoare, acumulatoare, expandoare, coloane de sinteză etc.), realizate în construcție monobloc sau multistrat. „Sensibilitatea" atenției acordate unor astfel de utilaje este foarte mare, avînd în vedere că acestea lucrează în condiții deosebit de grele (temperaturi negative sau pozitive, variabile ciclic, medii de lucru puternic agresive — corosive, explozive, inflamabile, letale etc. — solicitări mecanice sau termomecanice oligociclice, solicitări la oboseală, șocuri — hidromecanice sau termice —, decompoziții etc. Dezastrele materiale și eventualele accidentări de persoane, care se pot produce, sînt condiționate și de mediile tehnologice aflate în stare gazoasă, puternic comprimate în astfel de recipiente. Ca exemple de cedări ale recipientelor de presiune ridicată se menționează cazul unui separator de amoniac, al unui acumulator energetic hidropneumatic și al unuia avariat, ca urmare a prăbușirii din macara.

Cedări neimportante (care se pot elimina prin simplă curățare, netezire, nivelare etc.) sau catastrofale — necesitînd înlocuirea unui număr de componente racordate la (sau conjugate cu) sistemul dat — sînt ilustrate, pentru alte aparate și recipiente tehnologice sau termomecanice, în capitolul al nouălea. În această ordine de idei sînt ilustrate cedări datorită: imperfecțiunilor de calcul și de concepție constructivă, materialelor utilizate, sudurilor, tratamentelor termice, tensiunilor remanente — respectiv termice —, manipulării, transportării, încercării și exploatării, fluajului, corodării, oboselii mecanice, termice, termomecanice etc. Observațiile teoretice și constatările practice atrag atenția specialiștilor asupra complexității defectelor — congenitale sau intruse — și a necesității unei discipline ferme în domeniul fabricării, al controlării, al supravegherii tehnice, al inspectării etc. Necesitatea elaborării, clare și precise, a temei de proiectare se impune de la sine.

Ultimul capitol al volumului este destinat cedărilor caracteristice rezervoarelor sferice. Acceptîndu-se varianta românească de rezemare a rezervoarelor de mare capacitate, se prezintă mai întîi modalitățile de evaluare a forței dezvoltate în tiranți, precum și efectele pretensionării acestora. Se trece, în continuare, la precizarea diferitelor tipuri de cedări datorită: realizării defectuoase a fundației, defectelor tiranților și ale articulațiilor acestora, defectelor existente în picioarele tubulare și în mantaua sferică, acțiunii sarcinilor seismice și corodării fisurante. Ultimul paragraf al capitolului se referă la rezerva de capacitate portantă a mantalelor rezervoarelor sferice cu o stare cunoscută de defecte, de natura incluziunilor și a suprapunerilor de material.

Avînd la bază o bibliografie actuală și diversă, în cadrul căreia se remarcă contribuția originală și competentă a autorilor, volumul de față conține o serie de date tehnice deosebit de importante pentru proiectarea sigură, fabricarea îngrijită și exploatarea disciplinată a utilajelor de tipul menționat Lucrarea se adresează, în acest mod, întregului personal cu calificare tehnică adecvată din industriile chimică, petrochimică, termo- și nuclearoenergetică, constructoare de mașini, din domeniul apărării naționale etc., precum și cadrelor universitare, cercetătorilor științifici de specialitate, proiectanților și studenților din învățămîntul politehnic.

R. I. IATAN

ROMAN DIMITRIU
EUGENIA CUIBAN
CONSTANTIN URSU
ION FARCAŞ
FLAVIAN CUIBAN

Transformările polietilenglicolului 200 în procesul de extracţie a aromatelor din benzine

C.Z.: 678.644'420

Din analiza comportării PEG 200 folosit în instalaţiile industriale de extracţie a aromatelor, rezultă că în solvent se acumulează cantităţi relativ mari de produse de natură anorganică, provenite din procesele de coroziune şi din neutralizarea cu NH_3 a HCl prezent în materia primă. Produsele organice rezultate din degradarea solventului sînt prezente în cantităţi mici. Studiul de laborator al comportării PEG 200 în mediu acid, comparativ cu MEG şi DEG, a evidenţiat transformarea lor în 1-4-dioxan şi acetal ciclic al acetaldehidei cu etilenglicolul (2-metil-1,3-dioxolan).

The analysis of the behaviour of the PEG 200 used in the industrial plants for aromatics extraction, shows that relatively high quantities of inorganic products from the corrosion process and from the HCl neutralization with NH_3 accumulate in the solvent. The organic products obtained by the degradation of the solvent are only in small amounts. The laboratory study of the PEG 200 behaviour in an acid medium, as compared to that of MEG and DEG rendered evident their transformation in the 1-4-dioxan and cyclic acetal (2-methyl-1,3 dioxolane) obtained from the acetaldehyde with the ethylene glycol.

Из анализа поведения PEG 200, используемого на промышленных установках по извлечению ароматических продуктов, следует, что в растворителе накапливаются сравнительно большие количества продуктов неорганической природы, образующихся за счёт процессов коррозии и при нейтрализации аммиаком хлористого водорода, присутствующего в сырье. Органические продукты, образующиеся в результате разложения растворителя присутствуют в небольших количествах. Лабораторное изучение поведения PEG 200 в кислой среде, по сравнению с MEC и DEG показало, что они превращаются в 1,4-диоксан и циклический ацеталь ацетальдегида с этиленгликолем (2-метил-1,3-диоксолан).

Extracţia hidrocarburilor aromatice din benzine cu solvent PEG 200* este un proces cu performanţe tehnico-economice ridicate, datorită gradului înalt de recuperare a aromatelor, costurilor scăzute de exploatare, simplităţii echipamentului, stabilităţii şi netoxicităţii solventului [1]. Solventul PEG 200 este un amestec de polietilenglicoli cu grad de polietoxilare cuprins între 2 şi 7, cu masă moleculară medie $\overline{M} = 200$. În timpul extracţiei aromatelor, el devine opac, brun-roşcat, apoi negru, fără ca aceste modificări să influenţeze sensibil performanţele procesului. După regenerare, solventul devine uşor opac, roşcat, cu proprietăţi asemănătoare solventului proaspăt. Materia primă supusă extracţiei este în principal benzina de reformare catalitică (cu iniţial peste 60°C). Extracţia are loc la 125—135°C, iar recuperarea solventului se realizează prin striparea cu abur a hidrocarburilor aromatice, la 145°C.

În literatură nu se menţionează modul de degradare şi efectele corosive ale PEG 200, în condiţiile instalaţiilor de extracţie. Unele informaţii referitoare la coroziunea şi degradarea monoetilenglicolului (MEG), a dietilenglicolului (DEG) şi a diferitelor fracţiuni de polietilenglicoli pot servi, însă, ca orientare. Astfel, viteza de coroziune în fază de vapori este mai mare faţă de viteza de coroziune în fază lichidă (cu aproximativ două ordine de mărime), independent de masa moleculară medie sau de prezenţa unor inhibitori. Viteza de coroziune în fază de vapori, în prezenţă de oxigen sau în soluţie, la $pH = 4$, este mărită. Prezenţa unor ioni metalici ca Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, reduce viteza de coroziune [2—5]. Produsele de autooxidare ale PEG în soluţie apoasă menţionate în literatură sînt: acidul formic, în cantităţi relativ mari, comparativ cu

Ing. ROMAN DIMITRIU, ing. EUGENIA CUIBAN, ing. CONSTANTIN URSU şi prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti. Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petrolieră.
Dr. ing. ION FARCAŞ, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.

alți produși, formaldehida, aldehida glicolică, acidul acetic, glioxalul, acetaldehida, etanolul, dioxolanul, hidroperoxizii și polietilenglicolii cu funcțiuni modificate [2—6].

Acidul clorhidric (aproximativ 1—10 p.p.m.) care pătrunde în instalație împreună cu benzina de reformare catalitică provoacă creșterea rapidă a *p*H soluției și, implicit, transformări ale PEG, precum și coroziuni însemnate, mai ales la răcitorul coloanei de recuperare a solventului. Ca și în alte cazuri similare, acidul clorhidric se neutralizează periodic cu amoniac, viteza de coroziune reducîndu-se astfel la valori normale.

Obiectul acestui studiu îl constituie analiza solventului PEG 200 regenerat și neregenerat, provenit din mai multe instalații industriale de extracție a aromatelor, cu scopul de a evidenția transformările ce au loc în timp. Pentru a se releva influența creșterii acidității, s-au studiat în laborator transformările suferite de solventul PEG 200 în mediu acid, comparativ cu MEG și DEG.

I. Partea experimentală

Transformarea PEG 200 în mediu acid. Pătrunderea unor cantități variabile de acid clorhidric cu benzina de reformare catalitică, chiar după neutralizarea discontinuă cu amoniac, poate avea ca rezultat creșterea locală și temporară a acidității în instalație. Ca urmare, una dintre căile de degradare a solventului o constituie transformarea PEG 200 în cataliză acidă. În laborator s-a studiat comportarea PEG 200, comparativ cu MEG și DEG, folosind VIONIT CS-3 ca model de catalizator eterogen acid la $t = 155—165°C$. Produsele volatile rezultate s-au eliminat continuu pe parcursul a 4—5 h. Analiza volatilelor și a reziduului s-a făcut gaz-cromatografic. *Clorul anorganic* (Cl^-) s-a dozat prin titrare potențiometrică cu $AgNO_3$ [7]. *p*H s-a determinat în soluție apoasă 50%, potențiometric sau cu hîrtie indicatoare. *Aciditatea totală* s-a dozat folosind 1—2 g probă, încălzită 30 min., la 60°C, cu 2—4 ml soluție de NaOH în metanol 0,5 N urmată de titrarea excesului de NaOH și HCl 0,1 N, la indicator fenolftaleină [2]. *Reziduul la calcinare* s-a evaluat după arderea și calcinarea la greutate constantă a unor probe de 10—15 g solvent, în creuzete de porțelan. *Formaldehida* s-a identificat calitativ cu acid cromotropic în prezență de H_2SO_4 12 N, la 60°C [8]. *Acidul formic și formiații* s-au identificat calitativ după reducere cu HCl 2 N și Mg pulbere, urmată de adăugarea de H_2SO_4 12 N și acid cromotropic [8]. *Indicele de brom* s-a determinat cu o soluție de bromat-bromură 0,1 N, soluție H_2SO_4 10% și KI 10%, excesul de iod titrîndu-se cu o soluție de tiosulfat de sodiu, în prezență de amidon ca indicator. *Tendința de spumare* a diferitelor probe de solvent s-a studiat în mediu acid, bazic și neutru, prin barbotarea unui debit constant de aer în PEG 200 soluție 50% în apă, urmărindu-se înălțimea spumei formate, aspectul și stabilitatea ei [7]. *Separarea apei și a hidrocarburilor volatile din solvent* s-a realizat prin antrenare cu toluen, respectiv apă, urmată de separarea și măsurarea volumelor obținute. Eventualele urme de hidrocarburi grele, neantrenabile cu vapori de apă, s-au analizat prin gaz-cromatografie și spectroscopie în IR și UV-VIS. *Masa moleculară medie* a solventului s-a determinat gaz-cromatografic [9].

II. Rezultate și discuții

1. *Transformarea PEG 200 în cataliză acidă*

Fracțiunea volatilă rezultată din PEG 200, DEG și MEG în cataliză acidă, la $t = 155—165°C$, conține ca principal produs 1,4-dioxan alături de 2-metil-1,3-dioxolan, apă și acid acetic (tabelul 1). Mărirea gradului de etoxilare are ca efect creșterea concentrației dioxanului în produsul volatil, de la 72%, pentru MEG, la 96,5%, pentru PEG 200, cît și a selectivității în acest produs, de la 88,5 la 96,5%. Concentrația acetalului ciclic al acetaldehidei scade de la 9,4% pentru MEG, la 3,5%, pentru PEG 200. În fracțiunea volatilă s-au identificat și mici cantități de acid acetic. Acetaldehida se formează prin deshidratarea intramoleculară a etilenglicolului în mediu acid și se transformă în acid acetic prin oxidare (cu oxigenul atmosferic dizolvat în mediul de reacție) sau în acetalul ciclic al acetaldehidei cu etilenglicolul (fig. 1). De asemenea, prin policondensare crotonică se formează rășini, care imprimă reziduului o culoare neagră. În reziduul nevolatil rămas de la transformarea MEG în cataliză acidă, s-au evidențiat gaz-cromatografic mici cantități de PEG cu $n = 2—4$, inexistente în MEG inițial, care s-au format prin eterificarea intermoleculară. Aceasta dovedește că reacțiile de eterificare intermoleculare și intramoleculare sînt la echilibru. Îndepărtarea continuă a componentelor volatile din sistem deplasează echilibrul spre formarea lor. Pe baza rezultatelor obținute, în figura 1 sînt redate schematic căile de modificare a compoziției solventului în cataliză acidă, prin reacții de deshidratare, scindare, condensare, oxidare și ciclizare.

Obținerea în laborator a dioxanului din PEG 200, precum și formarea unor polietilenglicoli inferiori din MEG susțin ipoteza că în condițiile instalațiilor de extracție a aromatelor sub acțiunea acidității datorată HCl și NH_4Cl pot avea loc multe reacții secundare. În solvent nu se acumulează dioxan (p.f. = 99°C) sau alte produse volatile rezultate din transformarea solventului, deoarece acestea sînt evacuate din sistem împreună cu extractul (în special), care se separă din solvent prin stripare la $t = 145°C$. Operarea instalației industriale în condițiile în care *p*H sau temperatura în unele zone cresc poate conduce la amplificarea acestor reacții de degradare a solventului peste valorile obișnuite.

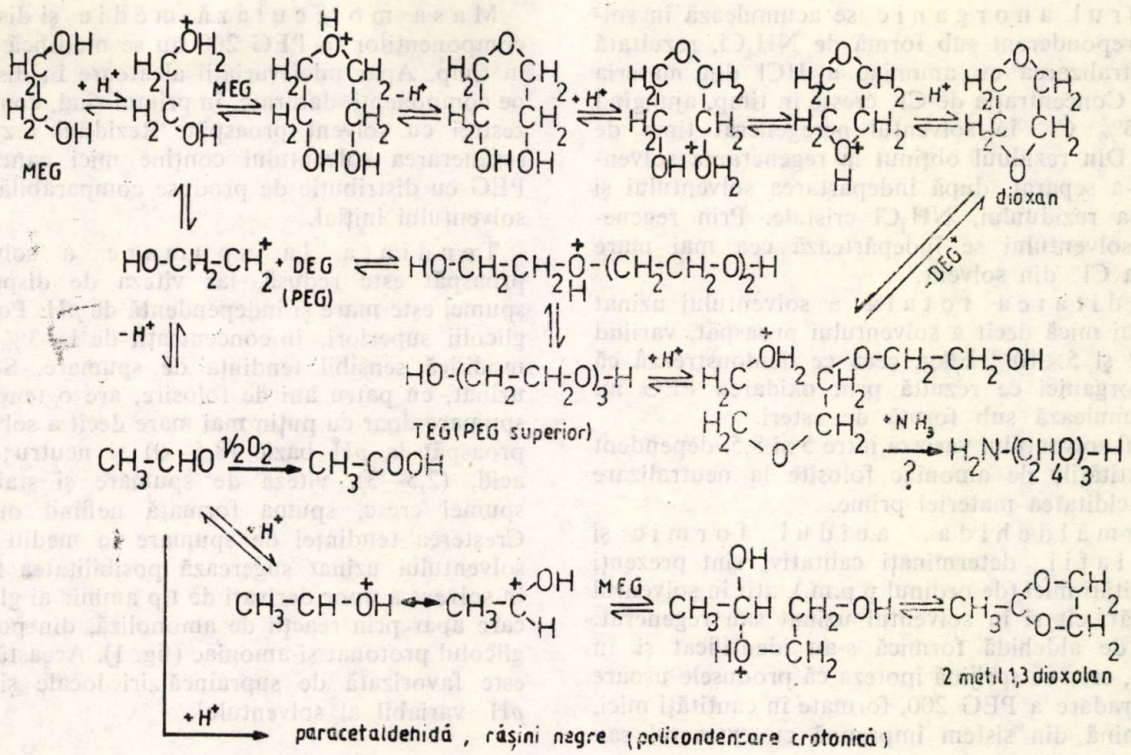


Fig. 1. Schema reacțiilor de transformare a polietilenglicolilor în cataliza acidă.

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA TRANSFORMAREA PEG 200 ÎN CATALIZA ACIDĂ, COMPARATIV CU MEG ȘI DEG. CATALIZATOR VIONIT CS-3, TEMPERATURĂ 155—165°C

Materie primă	Compoziția fracțiunii distilate, %			Selectivitate în 1,4-dioxan, %
	1,4-dioxan	acetal ciclic	apă	
MEG	72,2	9,4	18,4	88,5
DEG	91,5	3,8	4,7	96,0
PEG 200	96,5	3,5	0,0	96,5

2. *Analiza compușilor de natură anorganică și organică din solvent*

Solventul PEG 200 folosit în instalațiile de extracție a aromatelor se transformă relativ repede dintr-un lichid transparent, slab gălbui, fără suspensii și practic fără reziduu la calcinare, într-un lichid opac, brun pînă la negru, cu o abundentă suspensie fină, parțial decantabilă. În solvent, s-au identificat acumulări relativ mari de substanțe anorganice și doar urme de produse nedorite de natură organică. În tabelul 2 sînt prezentate principalele rezultate obținute la analiza compușilor organici și anorganici din solventul proaspăt, uzinat și regenerat.

Reziduul la calcinare crește în timp, ajungînd după 3 ani de uzinare a solventului fără regenerare la 1,1% gr. După regenerare, reziduul la calcinare se reduce mult, dependent de timpul de funcționare și de debitul supus regenerării. Conținutul ridicat de compuși anorganici, cu un conținut mare de fier, dovedește proveniența reziduului preponderent din procesele de coroziune și din efectul decapant al PEG 200, observat în laborator.

Tabelul 2

REZULTATELE ANALIZELOR SOLVENTULUI PEG 200 PROASPĂT, UZINAT ȘI REGENERAT

Solvent	I_{Br_2}	*p*H	$CH_3-C=O$ (calit)	Acid formic și formiați (calit.)	Cl^-, %gr.	Reziduu la calcinare, % gr.	Spumare	Aciditate totală, E/kg
Proaspăt	0	—	+	+	<0,01	<0,01	redusă, independentă de *p*H	$7,5 \cdot 10^{-2}$
Uzinat	0—5	5—8,5	+	+	0,25	0,3—1,1	dependentă de *p*H	$2-5 \cdot 10^{-2}$
Regenerat	0	5	urme	+	0,03	<0,01	—	$2,5-3,5 \cdot 10^{-2}$

Clorul anorganic se acumulează în solvent preponderent sub formă de NH_4Cl, rezultată la neutralizarea cu amoniac a HCl din materia primă. Concentrația de Cl^- crește în timp, ajungînd la 0,25% Cl^- în solventul neregenerat timp de 3 ani. Din reziduul obținut la regenerarea solventului s-a separat, după îndepărtarea solventului și spălarea reziduului, NH_4Cl cristale. Prin regenerarea solventului se îndepărtează cea mai mare parte a Cl^- din solvent.

Aciditatea totală a solventului uzinat este mai mică decît a solventului proaspăt, variind între 2 și 5×10^{-2} E/kg, ceea ce demonstrează că acizii organici ce rezultă prin oxidarea PEG nu se acumulează sub formă de esteri.

*p*H-ul solventului variază între 5 și 8,5, dependent de cantitățile de amoniac folosite la neutralizare și de aciditatea materiei prime.

Formaldehida, acidul formic și formiații, determinați calitativ, sînt prezenți în cantități mici (de ordinul p.p.m.), atît în solventul proaspăt, cît și în solventul uzinat sau regenerat. Urme de aldehidă formică s-au identificat și în extract, ceea ce sprijină ipoteza că produsele ușoare de degradare a PEG 200, formate în cantități mici, se elimină din sistem împreună cu extractul sau rafinatul.

Indicele de brom are valori cuprinse între 0 și 5 mg Br_2/g, pentru solventul uzinat, ceea ce dovedește că acumulările de compuși nesaturați în solvent sînt nesemnificative. Hidrocarburile separate din solvent (0—5% față de solvent, dependent de locul de prelevare a probei și de eficacitatea stripării) au un indice de brom mic, aproximativ 5 mg Br_2/g, dar mai mare decît al solventului. În aceste circumstanțe, se poate afirma că indicele de brom al solventului se datorește atît produselor de degradare a solventului, cum ar fi produsele rezultate din condensarea crotonică a aldehidelor, cît și hidrocarburilor nesaturate care însoțesc materia primă în proporție de aproximativ 0,5% gr.

După îndepărtarea hidrocarburilor ușoare, antrenabile cu apă, solventul uzinat a fost supus extracției cu diferiți solvenți nepolari, benzen, *n*-hexan, CCl_4, în scopul identificării unor eventuale acumulări de hidrocarburi aromatice grele în solvent, hidrocarburi care în materia primă se găsesc în concentrații de 0,1—0,01% gr. În extractele obținute s-au identificat gaz-cromatografic doar urme de benzen, toluen și xileni; nu au apărut picuri cromatografice ce ar putea fi atribuite unor compuși aromatici superiori. De asemenea, analiza spectroscopică în UV-VIS și IR nu a pus în evidență existența în aceste extracte a hidrocarburilor aromatice policiclice.

Masa moleculară medie și distribuția componenților în PEG 200 nu se modifică sensibil în timp. Apar mici variații aleatoare în distribuția pe componenți, datorate, în primul rînd, completării zestrei cu solvent proaspăt. Reziduul rezultat la regenerarea solventului conține mici cantități de PEG cu distribuție de produse comparabilă celei a solventului inițial.

Tendința la spumare a solventului proaspăt este redusă, iar viteza de dispariție a spumei este mare și independentă de *p*H. Polietilenglicolii superiori, în concentrații de 1—3% gr., nu modifică sensibil tendința de spumare. Solventul uzinat, cu patru ani de folosire, are o tendință de spumare doar cu puțin mai mare decît a solventului proaspăt la *p*H bazic (8,5—9) și neutru; la *p*H acid, (2,5—3), viteza de spumare și stabilitatea spumei cresc, spuma formată nefiind omogenă. Creșterea tendinței de spumare în mediu acid a solventului uzinat sugerează posibilitatea formării în solvent a unor derivați de tip aminic ai glicolilor, care apar prin reacții de amonoliză, din polietilenglicolul protonat și amoniac (fig. 1). Această reacție este favorizată de supraîncălziri locale și de un *p*H variabil al solventului.

III. Concluzii

1. În solventul PEG 200 din instalațiile de extracție a aromatelor se acumulează cantități relativ mari de produse de natură anorganică, provenite, în special, din neutralizarea acidului clorhidric cu amoniac și din procesele de coroziune, care conferă mediului caracter acid și trebuie eliminate.

2. Pe experiențe-model de laborator, s-a demonstrat că PEG 200 se transformă în cataliza acidă, prin reacții de eterificare inter- și intramoleculare (la echilibru), în dioxan și polietilenglicoli cu mase moleculare diferite, precum și în alte produse, de deshidratare, oxidare, acetalizare.

3. Produșii de degradare ai PEG 200 ce se acumulează în solvent sînt în cantități neglijabile, ceea ce nu exclude formarea în cantități mici și eliminarea lor împreună cu extractul, rafinatul sau ca depunere sub formă de rășini insolubile.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. nr. 68532, 1976.
2. LlOYD, W. G., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 72.
3. McGARY JR., C.W., J. Polym. Sci., **46**, 1960, p. 51.
4. LlOYD, W. G., J. Polym. Sci., part A, **1**, 1963, p. 2 551.
5. LlOYD, W. G., TAYLOR Jr., F. C., Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 11. 1954, p. 2 404.
6. GERHART, W., MARTENS, CH., Z. Chem., **25**, nr. 4, 1985, p. 143.
7. GROSSO, S., PEARCE, R. L., HALL, P. D., Oil & Gas Journal. oct. 1, 1979. p. 86.
8. FEIGL, F., Spot Test in Organic Analysis, Elsevier Publishing Companv. New York, 1956.
9. CALZOLARI, C., STANCHER, B., FARVRETTO, L., J. Chromatog., **38**, 1968, p. 7.

Intrat în redacție: 22.VI.1988

ELENA JUGĂNARU
DORIN BOMBOŞ
ALEXANDRU POPA
TEOFIL BOTA

Corelări structură—activitate la catalizatori Cu—Raney. Teste de hidrogenare efectuate cu diacetonalcool şi oxid de mesitil pentru catalizatori preparaţi în prezenţa unor polioli

C.Z.: 66.097.3:66.054.1

S-au preparat diverşi catalizatori Cu — Raney din aliaj de Cu—Al, la obţinerea cărora au fost variaţi parametrii: temperatura, timpul de atac, compoziţia soluţiei alcaline, activarea realizîndu-se în prezenţa unor polioli. Prepararea catalizatorilor s-a controlat prin cinetica de degajare a hidrogenului şi prin dozarea aluminiului extras din aliaj şi transferat în soluţia de atac. Structura superficială catalitică obţinută a fost studiată prin metoda microscopiei electronice. Activitatea lor a fost testată la hidrogenarea unor grupe funcţionale diferite, în sistem continuu, utilizîndu-se ca substanţe de referinţă diacetonalcoolul şi oxidul de mesitil.

Several Cu-Raney catalysts have been obtained from Cu-Al alloy, various parameters being used: temperature, attack time, alkaline solution composition, the activation being done in the presence of the polyols. The preparation of the catalysts has been checked by the kinetics of the hydrogen emissions and by the dosage of the alluminium extracted from the alloy and transfered to the attack solution. The catalytic surface structure has been studied by electron microscopy. The catalytic activity has been studied during the hydrogenation of different functional groups, in a continuous system, the diacetone alcohol and the mesitylene oxide being used as reference substances.

Приготовлены различные катализаторы Cu-Рэнея из сплавов Cu-Al с изменением параметров, как температура, время атаки, состав щелочного раствора, причем активирование производилось в присутствии полиолов. Приготовление катализаторов контролировалось при помощи кинетики выделения водорода и путём определения алюминия, извлечённого из сплава с переходом в атакующий раствор. Полученная поверхностная каталитическая структура изучалась методом электронной микроскопии. Активность полученных катализаторов испытывалась при гидрировании различных функциональных групп непрерывным способом используя для сравнения диацетоновый спирт и оксид мезитила.

Continuarea cercetărilor privind sinteza catalizatorilor Cu—Raney îşi găseşte justificare pentru dezvoltarea şi perfecţionarea procedeelor tehnologice aflate în exploatare industrială [1].

Catalizatorii de hidrogenare Cu—Raney se obţin din aliaj de Cu—Al granulat, conţinînd şi alte metale. Conţinutul de Cu poate varia între 25 şi 90% (g), cel mai utilizat fiind cel cu 45—55% Cu. Prepararea catalizatorilor Raney din aliaje se face prin atacul acestora cu soluţie alcalină.

Preocupările de pînă acum în direcţia îmbunătăţirii performanţelor catalizatorilor Raney s-au axat pe trei direcţii principale:

— modificarea microstructurii, prin schimbarea ab iniţio a compoziţiei aliajului. Astfel, prin adăugare de alte metale se pot obţine structuri cristaline diferite de cea specifică cristalizării eutecticului Al_2Cu;

— optimizarea condiţiilor de preparare prin varierea concentraţiei de hidroxid de sodiu, a duratei atacului cu soluţie alcalină şi a temperaturii de activare [2, 6];

— realizarea unor granule de aliaj cu o geometrie în acord cu condiţiile hidrodinamice specifice procesului chimic; aliaje dispuse pe un miez inert etc.

Moderarea vitezelor de atac în procedeele de obţinere, în general, a catalizatorilor de tip Raney reprezintă o dificultate tehnică a cărei soluţionare prezintă un interes deosebit. În cele ce urmează se expun lucrări care urmăresc un control al vitezei de atac prin dozarea aluminiului şi a hidrogenului eliminat din reacţia de coroziune alcalină cît şi a dimensiunii stratului catalitic format. Toate aceste informaţii se corelează cu rezultatele testului de activitate a structurilor catalitice obţinute.

Ing. ELENA JUGĂNARU, ing. DORIN BOMBOŞ şi ing. TEOFIL BOTA, ICECHIM—Bucureşti.
Ing. ALEXANDRU POPA, Institutul Central de Fizică—Bucureşti.

I. Partea experimentală

Partea experimentală cuprinde trei grupe de lucrări, care urmăresc modul de sinteză şi de testare a catalizatorilor. În prima parte este expusă metoda de preparare a catalizatorilor, în partea a doua se prezintă metoda de analiză structurală a acestora, iar în ultima parte se expun experienţe de testare a catalizatorilor obţinuţi în vederea optimizării performanţelor acestora.

1. *Prepararea catalizatorilor*

Catalizatorii Cu—Raney au fost preparaţi prin extragerea parţială a aluminiului din aliaj de Cu—Al ($50 \pm 2\%$), care, conform diagramei de echilibru, are compoziţia $CuAl_2$ cu structură tetragonală.

Spre deoebire de alte lucrări, soluţia de extracţie, care obişnuit este o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, în această lucrare se modifică, căutîndu-se să se modereze viteza de atac, prin introducerea unor cantităţi crescînde de polioli—glicerină, trimetilolpropan, neopentilglicol (NPG) şi 2-metil-butandiol-2,4 [3—4].

Activarea catalizatorului s-a realizat într-un balon de sticlă termostatat şi cu agitare, prevăzut cu o biuretă pentru preluarea hidrogenului degajat. În toate experienţele, temperatura de lucru a fost menţinută constant (50^0C), durata de atac a fost de 3 h, iar concentraţia hidroxidului de sodiu în soluţia de atac a fost păstrată, ca şi în probele iniţiale, la valoarea de 2%. Cele mai semnificative structuri preparative, în care în principal se variază concentraţia de diol din soluţia de atac şi succesiunea de atac, se prezintă în tabelul 1.

2. *Analiza structurii catalizatorilor*

Structura catalizatorilor obţinuţi s-a determinat prin microscopie electronică. Aparatul cu care s-a lucrat, Stereoscan 180, este dotat cu un spectrometru cu dispersie în energie de radiaţii X. Spectrul este monitorizat astfel încît există posibilitatea citirii intensităţilor radiaţiilor X corespunzătoare unei anumite linii caracteristice pentru un element oarecare.

În cazul probelor cu două elemente majoritare, cum sînt, de pildă aluminiul şi cuprul, există posibilitatea de a se face o analiză cantitativă în planul studiat, utilizîndu-se o probă-etalon. Distribuţia elementelor s-a evaluat prin fotografii cu contrast „elemental", în care se reprezintă prin puncte distribuţia unui element (aluminiul) din probă, astfel încît densitatea punctelor într-o zonă este porporţională cu concentraţia elementului analizat.

Probele au fost prelucrate prin spargerea granulei de catalizator; pentru fiecare au fost efectuate cîte 8 imagini din diverse zone ale granulei. Imaginile conţin fie aspectul probei, fie distribuţia de aluminiu în stratul catalitic. În figura 1 sînt prezentate şi notate zonele în care s-a făcut vizualizarea.

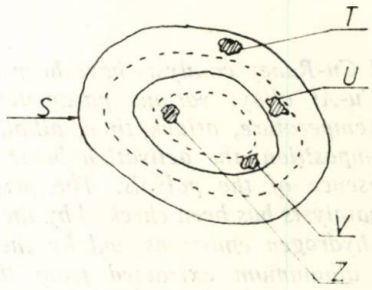


Fig. 1. Suprafeţe aparţinînd unei granule secţionate la catalizatorii preparaţi:
S — imagine din suprafaţa externă a granulei; *T—U* — zone supuse extracţiei; *V—Z* — miez de aliaj practic neatacat.

Tabelul 1
PREPARAREA CATALIZATORILOR

Den. cat.	Nr. de atacuri succesive	Soluţia de activare			Al. extras, % gr.	H_2 degajat, moli/1000 g aliaj	Grosime strat catalizator	
		conc. alcool, % gr.	conc. apă, % gr.	conc. NaOH rap. la apă, % gr.			total, mm	pe atac, mm
A 1	1	—	100	2,0	14,1	5,2	0,11	0,11
A 2	2	—	100	2,0	7,2	2,7	0,15	0,04
A 3	3	—	100	2,0	5,6	2,1	0,20	0,05
B	1	NPG:20	80	2,5	12,6	4,0	0,07	0,07
C	1	NPG:38	62	3,2	8,0	2,8	0,05	0,05
D	1	NPG:54	46	4,3	5,3	1,2	0,04	0,04
F 1	1	NPG:20	80	2,5	12,8	4,0	0,06	
F 2	2	—	100	2,0	7,0	2,7	0,07	0,01
F 3	3	NPG:20	80	2,5	3,0	0,9	0,08	0,01
G 1	1	NPG:70	30	6,5	1,8	0,6	0,06	0,06
G 2	2	—	100	2,0	6,7	2,0	0,09	0,03
G 3	3	NPG:70	30	6,5	1,0	0,2	0,11	0,02

Fig. 2. Distribuţia de aluminiu într-o perlă de catalizator din zona catalitică $T+U$

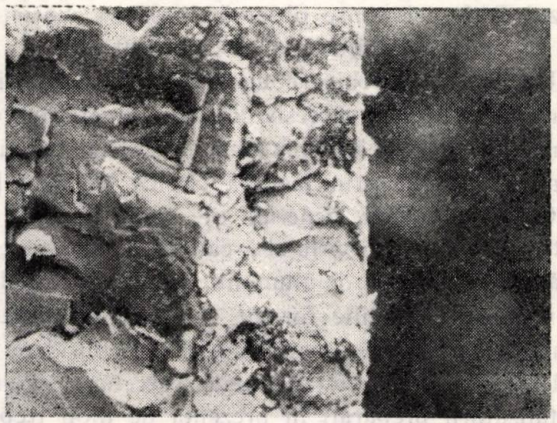
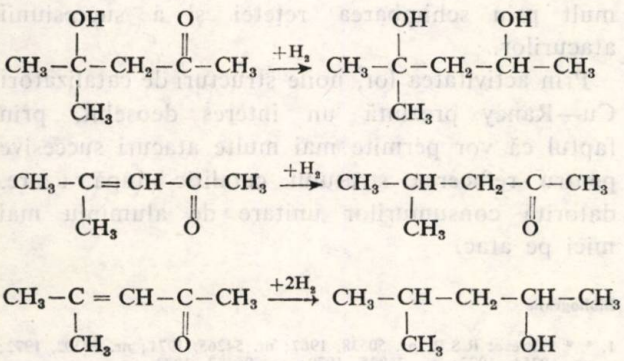


Fig. 3. Aspectul perlei de catalizator în spărtură cu vizualizarea tuturor zonelor T, U, V, Z

3. *Testarea catalizatorilor*

Activitatea catalizatorilor obţinuţi a fost testată în reacţiile de hidrogenare: diacetonalcool (DAA) la hexilenglicol (HG) şi oxid de mesitil (OM) la metilizobutilcetonă (MIBC) — metilizobutilcarbinol (MIBK):



Instalaţia de hidrogenare pe care s-au testat catalizatorii funcţionează continuu la presiuni şi temperaturi de pînă la 250 atm, respectiv 600°C, avînd ca utilaj principal un reactor tubular, catalizatorul fiind dispus în strat fix, iar alimentarea realizîndu-se pe la partea superioară a acestuia. Volumul util al reactorului este de 100 cm³, raportul dimensiunilor înălţime/diametru fiind de 20/1. Încălzirea se face electric, reglarea temperaturii fiind automatizată, iar controlul acesteia este realizat cu un termocuplu mobil care culisează într-o teacă dispusă în centrul reactorului.

Condiţiile de lucru şi performanţele obţinute la testarea catalizatorilor sînt prezentate în tabelele 2 şi 3.

Tabelul 2

TEST DE ACTIVITATE
HIDROGENAREA DAA

Den. cat.	Condiţii de lucru: temperatură, °C	Condiţii de lucru: presiune, atm.	Condiţii de lucru: înc. spec., g/cm³h	Condiţii de lucru: rap. molar H_2/DAA	Conversie, %	Selectivitate, %	Randament, %
A	100	40	0,3	10	36,24	79,81	28,92
F	130	40	0,3	10	82,22	67,99	55,91
G	125	40	0,3	10	61,84	70,00	44,46
B	125	40	0,3	10	65,88	77,86	51,55
D	125	40	0,3	10	33,02	73,59	24,30

Tabelul 3

TEST DE ACTIVITATE
HIDROGENAREA OM

Den. cat.	Condiţii de lucru: temperatură, °C	Condiţii de lucru: presiune, atm	Condiţii de lucru: înc. spec., g/cm³h	Condiţii de lucru: rap. molar H_2/DAA	Conversie, %	Selectivitate, %	Randament, %
A	200	5	0,3	5	99,99	88,10	88,09
F	180	5	0,3	5	99,90	97,77	97,67
G	175	5	0,3	5	99,66	97,35	96,66
B	180	5	0,3	5	99,70	96,23	95,94
C	175	5	0,3	5	98,46	93,42	91,98
D	175	5	0,3	5	72,49	92,72	67,21

II. Rezultate şi discuţii

După cum s-a menţionat şi în lucrările anterioare [3, 4], s-a constatat că diolii introduşi în soluţia de atac au un efect moderator şi inhibitor al coroziunii aluminiului din aliaj, acest efect fiind proporţional cu concentraţia diolului şi corelat cu structura lui. În mod expres se prezintă în lucrare influenţa concentraţiei de NPG asupra cantităţii de aluminiu extras din aliajul iniţial. În tabelul 1 şi în figura 4 se prezintă date privind atît extracţia aluminiului şi degajarea de hidrogen, cît şi grosimile măsurate prin microscopie electronică.

În general, se constată că odată cu creşterea cantităţii de aluminiu solubilizat creşte proporţional şi cantitatea de hidrogen degajat (raportul molar

între hidrogenul degajat şi aluminiul solubilizat fiind de circa 1,8), observîndu-se şi o penetraţie radială cu o valoare relativ ridicată, care reprezintă însuşi stratul catalitic format. De asemenea, cantitatea de aluminiu extras la atacuri succesive practic se înjumătăţeşte datorită fenomenelor de difuziune a reactanţilor în stratul catalitic format. Cele mai mari valori care s-au obţinut pentru aceste grupe de măsurători aparţin atacurilor cu soluţii apoase, considerate şi de referinţă (tabelul 1, cat. *A*). Fenomenele de difuziune, respectiv vitezele de reacţie sînt puternic inhibate atunci cînd în soluţia de atac se introduce NPG în cantităţi crescînde de la 20 la 70% (cat. *B*, *C*, *D*); practic, cantitatea de aluminiu extras scade cu un ordin de mărime cînd concentraţia NPG ajunge la 70%; acelaşi fenomen se observă şi mai pregnant la măsurătorile de degajare hidrogen. Concentraţii intermediare de NPG pot regla, însă, grosimea stratului catalitic format.

În figura 4 se observă că, în cazul unui atac, profilul curbelor se modifică odată cu creşterea concentraţiei de diol în soluţie. Astfel, în timp ce pentru catalizatorii preparaţi cu soluţie apoasă (A_1) degajarea de hidrogen are loc pe toată perioada atacului, iar scăderea vitezei de reacţie se produce lent, la catalizatorii preparaţi în prezenţă de diol degajarea de hidrogen se întrerupe practic în perioada iniţială a atacului, viteza de reacţie scăzînd brusc. Acest fenomen se accentuează cu creşterea concentraţiei de diol.

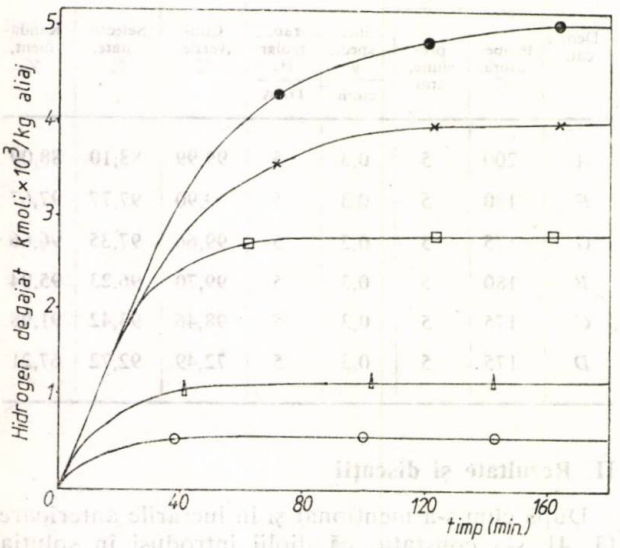


Fig. 4. Volumul cumulat de hidrogen degajat în timp: — ● — catalizator A_1; — x — catalizator B; — □ — catalizator C; —Δ— catalizator D; — ○ — catalizator G_1.

La catalizatorii preparaţi cu atac combinat (diol, apă), se constată că primul atac, deşi conduce la valori mult mai mici la degajarea de hidrogen şi extracţia de aluminiu decît cele corespunzătoare atacului mediului apos, are acelaşi efect în succesiunea de atacuri, ca şi în cazul atacului în mediu apos. Astfel, cel de-al doilea atac, efectuat doar cu soluţie apoasă (F_2, G_2), corespunde ca valori de extracţie a aluminiului şi de degajare a hidrogenului echivalente atacului doi în succesiune de mediu apos (A_2).

În concluzie se poate afirma că, în prezenţa diolilor sau la mai multe atacuri succesive combinate, stratul catalitic şi, respectiv, aluminiul extras din granulă este, în general, mai mic.

În tabelele 2 şi 3 se corelează aceste încercări cu teste-standard efectuate pe cele două reacţii de hidrogenare menţionate. Se observă că la catalizatorii preparaţi cu soluţii diolice de concentraţie mai mare (peste 70%), în general, conversia scade, mai ales la catalizatorii preparaţi printr-un singur atac.

Deşi adîncimile de strat obţinute cu un singur atac, în prezenţa unor cantităţi de 20—50% NPG, sînt mici, activitatea catalitică, respectiv conversia, nu scade decît cu circa 15% pentru DAA, iar în cazul OM nici nu se observă deosebiri. Variaţiile în cazul selectivităţii sînt nesemnificative.

Un interes deosebit trebuie acordat catalizatorilor care nu au cicluri succesive de atac şi care au conversii şi selectivităţi comparabile cu ale catalizatorilor obţinuţi prin metoda clasică de atac [5].

Ca o concluzie generală se poate afirma că, între activitatea propriu-zisă catalitică şi parametrii măsuraţi, extracţia de aluminiu, degajarea de hidrogen şi strat catalitic format nu există o corelaţie lineară simplă. Din aceste motive, se consideră că, cel puţin sub aspect tehnologic, cercetările privind catalizatorii preparaţi în prezenţă de dioli trebuie să fie continuate, întrucît se pot obţine economii în ceea ce priveşte consumul de catalizatori şi o eficienţă mai mare a reactoarelor catalitice.

III. Concluzii

Combinarea metodelor fizice şi chimice în cazul catalizatorilor obţinuţi cu atacuri în prezenţa unor dioli a permis definirea unor structuri de catalizatori Cu—Raney, a căror varietate poate creşte mult prin schimbarea reţetei şi a succesiunii atacurilor.

Prin activitatea lor, noile structuri de catalizatori Cu—Raney prezintă un interes deosebit, prin faptul că vor permite mai multe atacuri succesive pentru refacerea stratului catalitic după uzare, datorită consumurilor unitare de aluminiu mai mici pe atac.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. nr. 50538, 1967; nr. 54265, 1971; nr. 59302, 1972; nr. 60254, 1973; nr. 76825, 1979; nr. 86487, 1983.
2. SWARTZENDRUBER, L. J. şi EVANS, B. J., J. Catal. 43, 1976, p. 207.
3. JUGĂNARU, E., CORLĂTEANU, E., POPA, A., CORNESCU, C. şi BOTA, T., Comunicare Microsimpozion ICECHIM, 1985.
4. JUGĂNARU, E., CORLĂTEANU, E., POPA, A. şi BOTA, T. Comunicare Microsimpozion ICECHIM, 1987.
5. PÎRVULESCU, A., PANAITESCU, M. şi BOTA, T. Comunicare Simpozion ICECHIM, 1962.
6. SMITH, C. V. şi NUSOIU, M., J. Catal. 60, 1979, p. 184.

Intrat în redacţie: 6.XI.1988

AVRAM RADU
MARIAN TRIFAN

Oxidarea antracenului în fază lichidă

I. Oxidarea antracenului cu oxigen în mediu de acid acetic

C.Z.: 66.094.3:547.672.1

Lucrarea prezintă unele date referitoare la oxidarea antracenului în fază lichidă. S-a luat în studiu conversia antracenului şi puritatea antrachinonei. S-a determinat conţinutul global de impurităţi prin recristalizare şi prin îndepărtarea nitrocompuşilor din antrachinona brută.

The paper presents data regarding the oxidation of the liquid anthracene with oxygen and nitric acid. The conversion of the anthracane and the purity of the anthraquinone have been studied. The global impurity content has been determined by recrystallization and by the removal of the nitrocompounds from the raw anthraquinone.

В работе представлены некоторые данные по окислению антрацена в жидкой фазе. Изучалась конверсия антрацена и чистота антрахинона. Было определено общее количество примесей путем перекрпсталлизации и путём удаления нитросоединений из сырого антрахинона.

Oxidarea antracenului reprezintă, în prezent, principala metodă industrială de fabricare a antrachinonei. Pe această cale se obţin aproape 85% din întreaga cantitate de antrachinonă [1], restul se fabrică prin sinteză din anhidridă ftalică şi benzen şi din 1,4-naftochinonă şi butadienă [2].

În industrie, antracenul se oxidează la 9,10-antrachinonă în fază gazoasă cu aer, precum şi în fază lichidă cu săruri de crom, în mediu de acid acetic sau acid azotic [3]. Unele inconveniente ale acestor metode, care constau în necesitatea folosirii de materie primă cu puritate ridicată, dezactivarea destul de rapidă a particulelor de catalizator, la oxidarea în fază gazoasă şi folosirea ca agenţi de oxidarea unor reactivi relativ scumpi (la oxidarea în fază lichidă) au condus la căutarea unor căi mai eficiente de oxidare. Printre acestea se numără şi oxidarea antracenului în fază lichidă cu oxigen molecular. Oxidarea antracenului se realizează catalitic sau necatalitic, într-un solvent, ca: acid acetic sau amestecul său cu anhidridă acetică, nitrobenzen, glicol, alcool alifatic saturat, dimetilformamidă, sulfolan etc. [3—7]. În multe din aceste procedee se obţin randamente ridicate în antrachinonă, dar conversiile sînt mici (sub 50%), iar separarea şi purificarea antrachinonei constituie probleme dificil de rezolvat.

În această lucrare, autorii au studiat oxidarea antracenului cu oxigen molecular, în mediu de acid acetic, cu mici adaosuri de acid azotic, urmărindu-i conversia antracenului şi calitatea antrachinonei la conversia totală a materiei prime.

Conf. dr. ing. RADU AVRAM şi dr. ing. MARIAN TRIFAN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Modul de lucru şi condiţiile de reacţie

Determinările au fost efectuate într-un reactor turn cu barbotare, în mediu de acid acetic, care a avut şi rol de agent de purificare a antrachinonei formate, la temperatura de 100—110°C; în amestecul de reacţie s-au introdus acid azotic, la rapoartele 0,1—0,5 moli/mol antracen, şi oxigen de 98 sau 21%, la un debit de 20 l oxigen/mol antracen; s-a oxidat antracen de puritate 89 şi 95%.

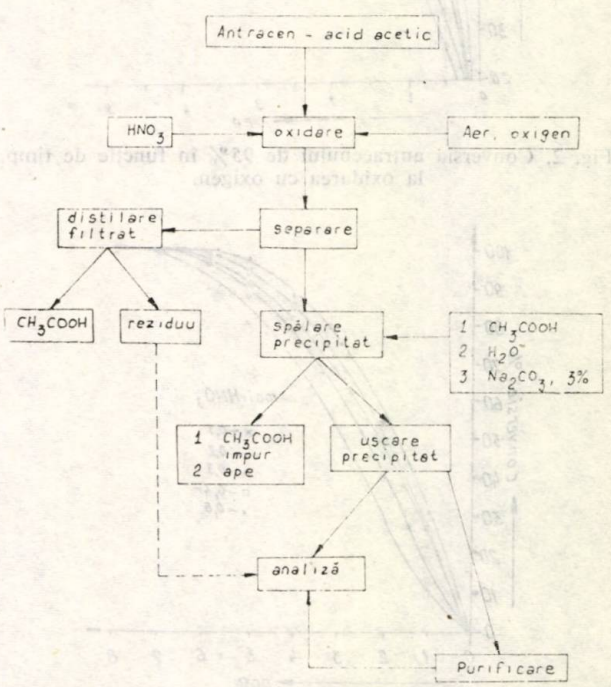


Fig. 1. Schema operaţiilor principale pentru reacţia de oxidare a antracenului.

Lucrările au urmărit, în primul rînd, conversia antracenului şi puritatea antrachinonei. Determinările au fost executate conform schemei din figura 1. S-a lucrat cu 22 moli CH_3COOH/mol antracen şi cu acid azotic de 96%; masa de reacţie a fost spălată cu acid acetic (6 moli/mol antracen) şi cu o soluţie de Na_2CO_3 de 3%.

Filtratul, format din acid acetic rezidual şi impurităţi, s-a distilat în scopul recuperării acidului care se recirculă. Produsul de reacţie s-a analizat prin metode chimice şi polarografic.

Rezultate obţinute

Datele privind conversia tracenului de 95%, pentru oxidarea cu oxigen şi cu aer, sînt prezentate în figura 2 şi, respectiv, figura 3. Din datele experimentale se constată că antracenul se transformă, în produse de reacţie în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen şi de concentraţia oxigenului; în cazul unor rapoarte molare ridicate, timpul de reacţie este mai scurt; cînd s-a trecut de la oxidarea cu oxigen la cea cu aer, conversia antracenului a avut loc într-un interval de timp mai mare (fig. 3); cu toate că s-a păstrat cantitatea de oxigen pe unitatea de materie primă, se poate afirma că micşorarea concentraţiei de oxigen determină o diminuare a vitezei de transformare.

În cazul oxidării antracenului de 89%, în condiţii similare, se desprind următoarele observaţii:

— oxidarea cu oxigen (fig. 4) în prezenţă de acid azotic, la rapoarte molare mari, 0,4 şi 0,5/1, permite conversia totală a acestuia la o durată comparativă cu cea realizată pentru antracenul de 95%; la rapoarte mai mici de 0,4/1, viteza de transformare se micşorează şi timpul de reacţie creşte (fig. 2 şi 4);

— oxidarea cu aer implică o mărire a duratei de reacţie şi apare mai evidentă dependenţa conversiei de concentraţia acidului azotic introdus în amestec (fig. 5).

Din studiul efectuat s-a observat că atît calitatea materiei prime, cît şi concentraţia agentului de oxidare şi raportul molar HNO_3/antracen influenţează durata de transformare totală a antracenului după cum urmează (fig. 6):

— micşorarea conţinutului de antracen determină o mărire a timpului de reacţie la oxidarea cu oxigen şi la cea cu aer;

— timpul de reacţie, pentru oxidarea cu aer sau cu oxigen, este cu atît mai mare cu cît raportul molar HNO_3/antracen este mai mic;

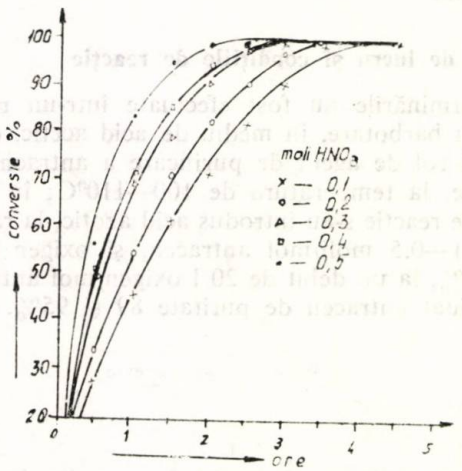


Fig. 2. Conversia antracenului de 95% în funcţie de timp, la oxidarea cu oxigen.

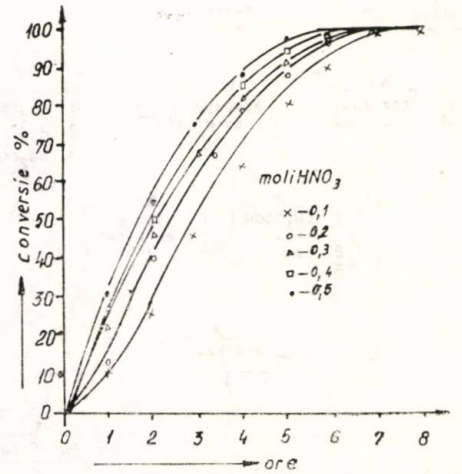


Fig. 3. Conversia antracenului de 95% în funcţie de timp, la oxidarea cu aer.

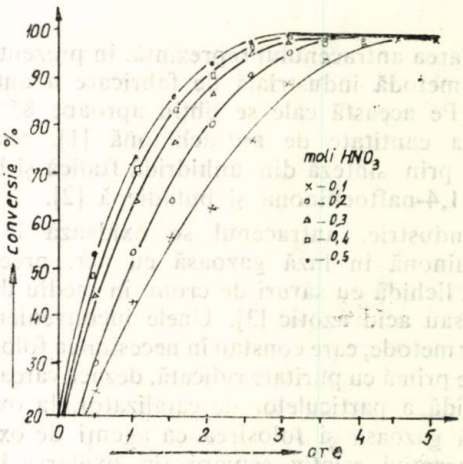


Fig. 4. Conversia antracenului de 89% în funcţie de timp, la oxidarea cu oxigen.

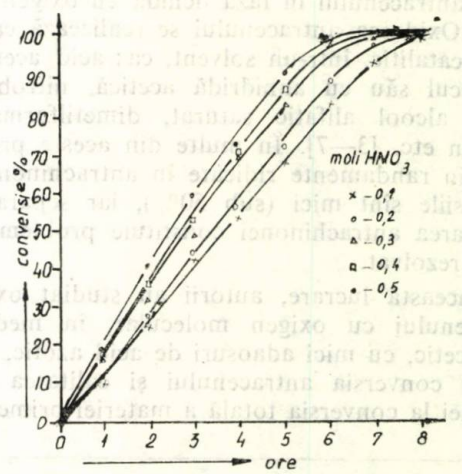


Fig. 5. Conversia antracenului de 89% în funcţie de timp, la oxidarea cu aer.

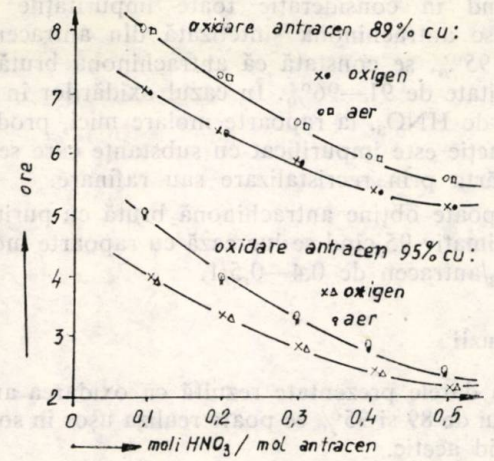


Fig. 6. Variaţia timpului total de reacţie în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen.

— în reacţiile de oxidare cu aer se constată o diminuare a vitezei de transformare a antracenului cauzată de micşorarea concentraţiei de oxigen.

Stabilirea conţinutului de impurităţi

Oxidarea antracenului, în condiţiile menţionate, a permis obţinerea antrachinonei ca produs principal de reacţie, la o puritate de 91—96%; impurităţile care o însoţesc pot fi produse finale sau intermediari de reacţie, care nu s-au solubilizat în mediul de reacţie fie datorită atingerii unei limite de solubilizare, fie datorită structurii chimice. Natura impurităţilor care însoţesc antrachinona depinde de condiţiile de reacţie, de modul de iniţiere şi de calitatea materiei prime. În acest caz, prezenţa acidului azotic determină, pe lîngă efectul pozitiv de iniţiere a reacţiei, şi o inevitabilă formare a unor cantităţi mici de nitroderivaţi ai antracenului, antrachinonei sau impurităţilor din materia primă.

În literatură [4, 7—9] se menţionează ca metode de purificare a antrachinonei recristalizarea din solvenţi, tratarea cu H_2SO_4 concentrat etc. Purificarea cu H_2SO_4 concentrat este laborioasă, dar asigură îndepărtarea completă a impurităţilor uşor sulfonabile; aplicînd această procedură, s-au obţinut datele prezentate în figurile 7 şi 8, din care rezultă următoarele:

— impurităţile care se îndepărtează prin tratare cu H_2SO_4 concentrat au valori cuprinse între 1 şi 8%;

— oxidările efectuate în prezenţa unor cantităţi mici de acid azotic conduc la obţinerea unei antrachinone care reţine mai multe impurităţi;

— conţinutul de impurităţi sulfonabile depinde de calitatea materiei prime; la oxidarea antracenului de 89% acest conţinut este cu circa 2% mai mare decît în antrachinona obţinută din antracen de 95%;

— în cazul oxidării cu aer, antrachinona reţine circa 1—2% mai multe impurităţi;

— mediul de reacţie asigură o bună solubilizare a majorităţii impurităţilor, de exemplu la rapoarte molare HNO_3/antracen de 0,4 şi 0,5/1 antrachinona are un conţinut mic de impurităţi solubile în H_2SO_4 (1—3%).

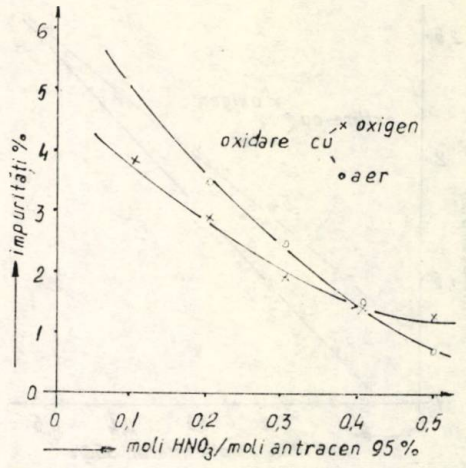


Fig. 7. Variaţia conţinutului de impurităţi solubile în H_2SO_4 în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen de 95%.

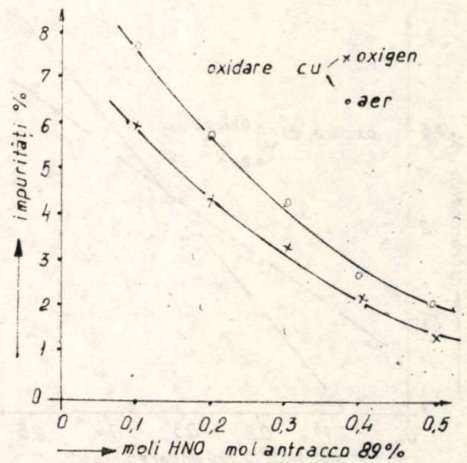


Fig. 8. Variaţia conţinutului de impurităţi solubile în H_2SO_4 în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen de 89%.

Antrachinona brută a fost recristalizată, în paralel, şi din acid acetic (15 moli/mol), constatîndu-se că acesta reţine circa 85—87% din impurităţi; ambele procedee pot fi folosite deoarece, pentru un conţinut total de 1—8% impurităţi, diferenţa de reţinere a acestora este mică. Punctul de topire al produselor a fost de 284—285°C.

Testele analitice, efectuate pe antrachinonă rafinată cu acid sulfuric sau recristalizată din acid acetic, au arătat că aceasta mai conţine şi nitroderivaţi; aceşti compuşi au putut fi îndepărtaţi după ce antrachinona s-a supus unei operaţii de reducere, urmată de tratare cu acid fosforic [9—10]; în urma filtrării masei de reacţie, a spălării şi a uscării precipitatului, s-a obţinut antrachinonă cu p.t. 286°C.

În figura 9 şi 10 se prezintă variaţia conţinutului de nitrocompuşi determinaţi polarografic în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen. Din datele prezentate se desprind următoarele:

— în procesul de oxidare se formează circa 1—3% (raportat la antrachinonă) nitroderivaţi;

— în cazul oxidării antracenului de 95% cu oxigen sau cu aer, procentul lor a fost practic acelaşi, 2,5, cînd s-a lucrat cu cantităţi mari de HNO_3 (fig. 9);

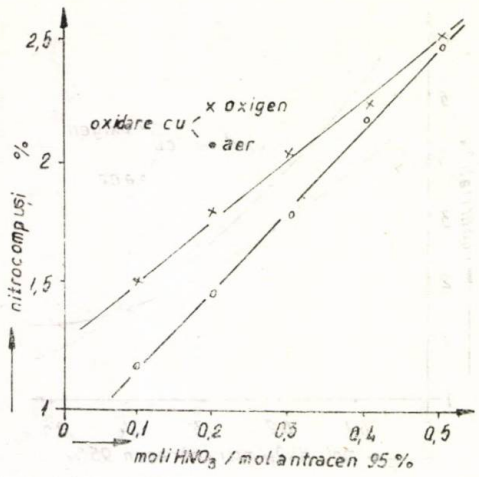


Fig. 9. Variaţia conţinutului de nitrocompuşi în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen de 95%.

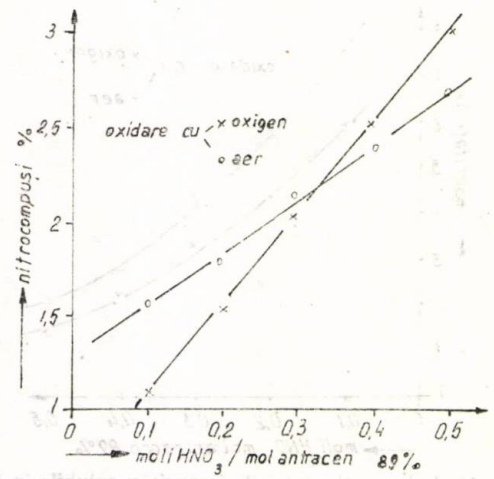


Fig. 10. Variaţia conţinutului de nitrocompuşi în funcţie de raportul molar HNO_3/antracen de 89%.

— antrachinona obţinută din antracen de 89% este cu circa 0,5—1% mai puţin impurificată;

— la oxidarea antracenului de 89% cu aer sau cu oxigen, la rapoarte molare HNO_3/antracen de 0,3/1, se formează cantităţi egale de nitroderivaţi (fig. 10).

Luînd în consideraţie toate impurităţile care însoţesc antrachinona sintetizată din antracen de 89 şi 95%, se constată că antrachinona brută are o puritate de 91—96%. În cazul oxidărilor în prezenţă de HNO_3, la rapoarte molare mici, produsul de reacţie este impurificat cu substanţe care se pot îndepărta prin recristalizare sau rafinare.

Se poate obţine antrachinonă brută cu puritatea aproximativ 95 cînd se lucrează cu rapoarte molare HNO_3/antracen de 0,4—0,5/1.

Concluzii

Din datele prezentate rezultă că oxidarea antracenului de 89 şi 95% se poate realiza uşor în soluţie de acid acetic.

Conversia totală a antracenului are loc cu atît mai repede cu cît cresc raportul molar HNO_3/antracen, concentraţia oxigenului şi puritatea materiei prime.

În oxidările cu aer, timpul de reacţie creşte de circa 1—1,5 ori.

Prezenţa acidului azotic conduce la formarea a circa 1—3% nitroderivaţi.

Diminuarea calităţii materiei prime determină mărirea conţinutului de impurităţi reţinute de antrachinonă.

Acidul acetic este un mediu de reacţie care reţine majoritatea impurităţilor.

Procedeul asigură obţinerea unei antrachinone de 94—95% cînd se lucrează cu rapoarte molare de HNO_3/antracen mai mari de 0,3/1.

Bibliografie

1. GORELIC, V. M., „Himia antrahinonov i ih proizvodnih", Himia Moskova, 1983.
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 4003923, 1977; C.A., 86, 139702 z.
3. * * * Brevet Anglia, nr. 2035320A, 1980.
4. * * * Das Chandra Kumar, Das Wikhilendu Sekhar; J. Chem. Tehnolog. Biotech. 32, nr. 6, 1982.
5. * * * Brevet R.F.G., nr. 1263737, 1968; C.A., 68, 115710c.
6. * * * Brevet S.U.A., nr. 2865933, 1956; J. Soc. Dyers Col., 75, 1959.
7. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 614086, 1976.
8. * * * Brevet S.U.A., nr. 3642838, 1972; C.A., 76, 140340e.
9. SANIELEVICI, H. şi FLORU, L. „Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
10. Rychey, Oda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, Supl. Buiding, 1939, p. 414.

Intrat în redacţie: 13.VII.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI CATALIZATOR DE TIP ALUMINĂ PENTRU DESULFURAREA GAZELOR ŞI RECUPERAREA SULFULUI

Brevet R.S.R. nr. 94681

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui catalizator de tip alumină pentru desulfurarea gazelor reziduale care conţin hidrogen sulfurat, rezultate din procese de purificare, procese petrochimice sau sinteze organice.

Conform procedeului descris, în scopul realizării unei depolări adînci şi a recuperării totale a sulfului din gazele reziduale, la căderi de presiune mici, se face compoundarea a doi precursori de alumină hidrat şi anume 50—60% alumină pseudoboehmitică, avînd rol de liant şi de mărire a suprafeţei specifice, cu 40—50% alumină de tip carbonat, care asigură porozitatea ridicată. Pentru formarea pastei de extrudere se utilizează o soluţie de acid azotic de concentraţie 5—12%. Pasta obţinută se malaxează şi se extinde într-un curent de aer, la temperaturi de 500—600°C.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— tehnologie de preparare simplă;
— catalizatorul realizează conversii superioare;
— catalizatorul este ieftin.

Dosar nr. 122086
Data înregistrării: 01.02.86
Data publicării: 30.07.88
Int. Cl.: BO1J21/04//
CO1B 17/27

Solicitant: Institutul de Cercetări şi Inginerie Tehnologică pentru Proiectare Rafinării, Ploieşti
Titular: Întreprinderea Rafinăria Vega, Ploieşti.

ANDREI WOHL
VICTOR PĂRĂUȘANU

Aspecte teoretice cu privire la echilibrul chimic.

I. Condiții izocor—izoterme

C.Z.: 541.123

În această parte a articolului, se analizează influența volumului, a presiunii și a modificării compoziției inițiale asupra stabilirii și asupra restabilirii echilibrului chimic într-un sistem de gaze ideale, în condiții izocor — izoterme. Se demonstrează că concepțiile simplificatoare privind influența factorilor menționați trebuie aplicate cu precauție și se propune „testul D" pentru prevederea evoluției unei reacții chimice, dîndu-se și interpretarea termodinamică a acestui test. Prin raționamentul redat se deduce și inegalitatea De Donder, pornind de la legea acțiunii maselor pentru cazul reacțiilor izocor — izoterme.

This section of the article analyzes the influence of the volume, of the pressure and of the modification of the initial composition on the determination and recovery of the chemical equilibrium in a system of ideal gas, under isochore-isothermal conditions. The simplifying concepts regaraing the influence of the above mentioned factors have to be cautiously applied and the "D test" is proposed for the estimation of the evolution of a chemical reaction, the thermodynamic interpretation of this test being also given. By the above given sentence the De Donder inequality is deduced, starting from the mass action law for the isochore-isothermal reactions.

В настоящей части статьи анализируется влияние объёма, давления и изменения первоначального состава на установление и возобновление химического равновесия в системе идеальных газов, в изокор-изотермических условиях. Показано, что упрощённые понятия относительно влияния упомянутых факторов нужно применять с осторожностью и предлагается применение «теста Д» для предсказания эволюции химической реакции, причём этот тест интерпретируется термодинамически. Описанным способом рассуждения выводят и неравенство Де Дондера, исходя из закона действия масс для случая изокор-изотермических реакций.

Interpretarea în lumina principiilor lui Le Chatelier (1887) a deplasării echilibrului chimic corespunzător legii acțiunii maselor (Guldberg și Waage, 1864) este un subiect clasic, nelipsit din nici un tratat sau manual de chimie generală sau de termodinamică chimică. Referindu-ne doar la cîteva din aceste lucrări [1—6], se constată că, deși formele de exprimare diferă întrucîtva, concluziile privind sensul de deplasare a echilibrului de reacție în gaze perfecte, sub acțiunea presiunii, sînt aceleași în toate lucrările menționate, și anume [6]:

a) creșterea presiunii favorizează reacția directă, de la stînga la dreapta, cînd variația coeficientului stoichiometric ($\Delta\nu$) este negativă;

b) creșterea presiunii defavorizează reacția directă, cînd $\Delta\nu > 0$.

c) acțiunea presiunii asupra reacției este indiferentă, cînd $\Delta\nu = 0$.

Se consideră că acest efect al presiunii este un caz particular al aplicării legii lui Le Chatelier.

În lucrarea [7] autorii supun aplicarea principiului Le Chatelier la perturbarea reacțiilor de echilibru unei analize termodinamice profunde, arătînd că: „Teoremele care gruvernează comportarea sistemelor perturbate sînt cunoscute ca teoreme de constrîngere (restraint) sau de moderare (moderation). Cea mai bine cunoscută teoremă termodinamică a modernizării este cea a lui Le Chatelier-Braun, pe care Le Chatelier o enunță astfel:

„Orice sistem în echilibru chimic suferă, ca rezultat al unei variații a unuia din factorii care guvernează echilibrul, o schimbare compensatoare într-o asemenea direcție, încît, dacă această schimbare ar fi avut loc singură, ar fi produs o variație a factorului considerat, în direcția opusă".

Cînd un sistem suferă o compensare internă de acest fel, se spune că manifestă o moderare a factorului perturbat.

În legătură cu constrîngerea mecanică, tot în lucrarea [7] se arată că: într-un sistem de reacție perturbat, la T și V constante, care nu este în echilibru chimic, reacția decurge într-o astfel de direcție, încît presiunea se apropie de valoarea sa inițială de echilibru: se spune, atunci că sistemul manifestă o moderare de presiune. Se arată de asemenea, că schimbarea de volum cauzată de reacție are același semn cu perturbarea inițială, adică la T și p con-

Chim. ANDREI WOHL, ICECHIM — București.
Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU, Academia de Studii Economice — București. Facultatea de Economia Industriei și Agriculturii.

stante, nu există moderare de volum. Discutînd moderarea de compoziţie, se arată că, moderarea faţă de adăugarea unui component la T şi p constante, se va manifesta la toate reacţiile care au loc într-un sistem ideal fără o modificare în numărul de moli prezenţi (adică $\Delta n = 0$) . . .''

Referindu-se la reacţia de sinteză a NH_3, autorii de la [7] dau două exemple, care privesc efectul modificării numărului de moli iniţial de N_2, respectiv de NH_3. Asupra acestor aspecte vom mai reveni.

Pe baza analizei făcute, în [7] se ajunge la concluzia că, principiul lui Le Chatelier şi Braun suferă de un număr de importante excepţii. Numeroşi cercetători au încercat să reformuleze acest principiu într-o formă complet generală; dar această formă, presupunînd că există, este în mod necesar foarte complexă. De aceea, pare mai logic să se discute problemele ce se ridică în acest context cu ajutorul ,,teoremei de moderare'' corespunzătoare, care poate fi dedusă din inegalitatea fundamentală*:

$$Av > 0^{**}$$

şi care dă un răspuns fără ambiguitate.

Conform cu [7], această inegalitate poate fi considerată ca expresia cea mai generală a principiului Le Chatelier-Braun''.

Faţă de cele expuse, se poate considera că nu este lipsit de interes să se încerce o elucidare mai completă a subiectului enunţat.

Pe parcursul demonstraţiilor, se vor face referiri exclusiv la gaze ideale şi condiţii de reacţie izoterme, considerîndu-se inexistente efectele termice care s-ar putea datora reacţiilor chimice, variaţiilor de presiune etc.

Se consideră o reacţie chimică de echilibru în sistem omogen, format din gaze perfecte:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \qquad (I)$$

care va fi analizată sub aspectele următoare: evoluţia sistemului la V şi T constante, stabilirea ecuaţiei echilibrului chimic la V şi T constante şi influenţa volumului asupra echilibrului chimic.

Din expresia constantei de echilibru:

$$K_C = \frac{\left(\frac{\nu_C}{\nu_A}a\alpha\right)^{\nu_C}\left(\frac{\nu_D}{\nu_A}a\alpha\right)^{\nu_D}}{\left[a\left(1-\alpha\right)\right]^{\nu_A}\left(b-\frac{\nu_B}{\nu_A}a\alpha\right)^{\nu_B}} \cdot V^{-\Delta\nu} \qquad (1)$$

în care:

K_C este — constanta de echilibru în funcţie de concentraţie;

a şi b — numărul de moli iniţial din reactantul A, respectiv B;

$\nu_A \cdot \nu_B \cdot \nu_C$ şi ν_D — coeficienţi stoichiometrici;

V — volumul constant al sistemului de gaze reactante;

$$\Delta\nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B;$$

α reprezentînd conversia molară a reactantului A $(0 < \alpha < 1)$.

Se observă că, cu cît $V^{-\Delta\nu}$ este mai mare, cu atît fracţia din partea dreaptă a ecuaţiei (1) trebuie să fie mai mică, deoarece K_G rămîne constant.

De asemenea, este evident faptul că fracţia menţionată variază în acelaşi sens cu α, aşa încît creşterea ei implică o conversie molară α mai mare, şi invers.

Urmează de aici că, dacă:

$\Delta\nu < 0$, mărirea volumului sistemului defavorizează reacţia (I), şi viceversa;

$\Delta\nu = 0$, modificarea volumului nu are efect asupra reacţiei (T);

$\Delta\nu > 0$, mărirea volumului sistemului favorizează reacţia (T) şi viceversa.

I. **Influenţa presiunii şi a modificării compoziţiei iniţiale a sistemului asupra echilibrului chimic.** În condiţii izocor — izoterme nu se poate vorbi de o modificare a presiunii exercitate asupra sistemului de gaze reactante. Presiunea iniţială poate fi modificată numai prin variaţia numărului de moli iniţial în A şi B.

Pornind de la a, moli de A, şi b, moli de B, se stabileşte starea de echilibru (I), de referinţă, caracterizată prin ecuaţia (1).

Modificînd condiţiile iniţiale în sensul variaţiei lui a de m ori şi a lui b de $s.m$ ori, se stabileşte noua stare de echilibru (2), determinată de aceeaşi stare de echilibru, K_c, dar de conversia molară a lui A egală cu $t.\alpha$.

Cînd $t < 1$, reacţia (conversia) regresează;

cînd $t = 1$, reacţia este staţionară;

cînd $t > 1$, reacţia progresează (avansează).

În consecinţă, se obţine:

$$K_C = \frac{\left(\frac{\nu_C}{\nu_A}m.a.t.\alpha\right)^{\nu_C}\left(\frac{\nu_D}{\nu_A}m.a.t.\alpha\right)^{\nu_D} \cdot V^{-\Delta\nu}}{[m.a.(1-t\alpha)]^{\nu_A}\left[s.m.b - \frac{\nu_B}{\nu_A}m.a.t.\alpha\right]^{\nu_B}} \qquad (2)$$

Este de remarcat faptul că modificările menţionate ale lui a şi b reprezintă totodată şi modificări ale presiunilor parţiale şi ale concentraţiilor iniţiale, respectiv ale lui A şi B; în acelaşi timp, presiunea

---

* Inegalitatea lui De Donder.

** A este afinitatea, iar v — viteza de reacţie. Conform [7] $v = \frac{d\xi(\tau)}{d\tau}$, iar $dQ' = Ad\xi \geqslant 0$, unde Q' este căldura necompensată, iar ξ extinderea reacţiei (extent ofr eaction) sau gradul de avansare a reacţiei, definit prin $m_i - m_i^0 = \nu_i M\xi$, m_i fiind masa componentei i după reacţie, m_i^0 în starea iniţială, cînd $\xi = 0$; M este masa moleculei, iar ν_i coeficientul stoichiometric al componentei i; cu τ s-a notat timpul.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -A \text{ şi } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -A,$$

F fiind energia liberă (Helmholtz), iar G — entalpia liberă (Gibbs).

totală inițială exercitată asupra sistemului se va modifica de q ori:

$$q = \frac{m(a + s \cdot b)}{a + b} \tag{3}$$

De asemenea, se observă că $s \neq 1$ reprezintă modificarea compoziției inițiale a sistemului.

Împărțind (2) cu (1), se obține:

$$\left(\frac{1 - t\cdot\alpha}{1 - \alpha}\right)^{\nu_A} \left(\frac{s\,\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A}\,t\cdot\alpha}{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A}\,\alpha} \right)^{\nu_B} \cdot t^{-(\nu_C + \nu_D)} \cdot m^{-\Delta\nu} = 1 \tag{4}$$

Se notează:

$$D(t) = \left(\frac{1 - t\cdot\alpha}{1 - \alpha}\right)^{\nu_A} \left(\frac{s\,\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A}\,t\cdot\alpha}{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A}\,\alpha} \right)^{\nu_B} \cdot m^{-\Delta\nu} \tag{4'}$$

și cu $D(t = 1)$ valoarea acestei funcții pentru $t = 1$, adică:

$$D(t = 1) = \left(\frac{s\,\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A}\,\alpha}{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A}\,\alpha} \right)^{\nu_B} \cdot m^{-\Delta\nu} \tag{4''}$$

Valabilitatea deducțiilor următoare se bazează pe restricțiile impuse componenților ecuației (4) de sensul ei fizic, și anume: cu excepția lui $\Delta\nu$, toate valorile din ecuație trebuie să fie *strict* pozitive, inclusiv numărătorul și numitorul fracției.

Dacă m și s iau astfel de valori, încît pentru $t = 1$, $D(t = 1) > 1$, t *nu* poate fi egal cu 1, deoarece conform cu ecuațiile (4) — (4'') — ar trebui să avem: $t^{\nu_C + \nu_D} = D(t = 1) > 1$, ceea ce contrazice condiția inițială $t = 1$.

Dar t *nu* poate fi nici mai mic decît 1, deoarece fiind $D(t < 1) > D(t = 1) > 1$, ar rezulta:

$t^{\nu_C + \nu_D} = D(t < 1) > D(t = 1) > 1$, ceea ce ar contrazice $t < 1$.

Singura posibilitate este $t > 1$, deoarece în acest caz se obține $D(t > 1) < D(t = 1)$ și, întrucît s-a presupus că $D(t = 1) > 1$, rezultă:

$$t^{\nu_C + \nu_D} = D(t > 1) < 1 < D(t = 1).$$

Dacă se presupune că m și s iau valori astfel încît $D(t = 1) < 1$, un raționament similar celui precedent duce la rezultatele:

t nu poate fi $= 1$, deoarece ar însemna:

$$t^{\nu_C + \nu_D} = D(t = 1) < 1:$$

t nu poate fi > 1, deoarece atunci:

$$D(t > 1) < D(t = 1)$$

și:

$$t^{\nu_C + \nu_D} = D(t > 1) < 1,$$

rămînînd $t < 1$, pentru care $D(t < 1) > D(t = 1)$, adică:

$$D(t = 1) < D(t < 1) = t^{\nu_C + \nu_S} < 1.$$

Dacă se presupune că m și s iau valori pentru care $D(t = 1) = 1$,

— se exclude $t > 1$, deoarece $D(t > 1) < D(t = 1)$ și

$$t^{\nu_C + \nu_D} = D(t > 1) < D(t = 1) \text{ (contradicție);}$$

— se exclude $t < 1$, întrucît:

$$D(t < 1) > D(t = 1) \quad \text{și} \quad t^{\nu_C + \nu_D} = D(t < 1) > D(t = 1) = 1.$$

— rămînînd $t = 1$, cînd $t^{\nu_C + \nu_D} = D(t = 1) = 1$.

Prin urmare, dacă pentru anumite valori ale lui m și s:

- $D(t = 1) > 1$. atunci $t > 1$;
- $D(t = 1) < 1$. atunci $t < 1$;
- $D(t = 1) = 1$. atunci $t = 1$.

Se vede, deci, că $D(t = 1)$ și nu modificarea presiunii totale inițiale (q) este factorul determinant al variației, t, a conversiei molare, α, a reactantului A, adică factorul de progresare a reacției (I).

Din (4'') reiese, de asemenea, că, dacă $\Delta\nu = 0$, variația lui $D(t = 1)$ *nu* va depinde decît de s.

Pe de altă parte, dacă $s = 1$, $D(t = 1) = m^{-\Delta\nu}$, iar $q = m$ (3), adică variația lui t este determinată de cea a lui m, care în acest caz reprezintă și variația presiunii totale inițiale.

Ecuațiile (1) — (4'') au fost deduse presupunînd doi parteneri de reacție inițiali. Raționamentul este același și pentru mai mulți reactanți inițiali. De pildă, pentru reacția:

$$\nu_A A + \nu_{B_1} B_1 + \nu_{B_2} B_2 \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \tag{II}$$

cu numerele de moli inițiale a, b_1 și b_2 ale reactanților A, B_1 și B_2, se deduce:

$$D(t = 1) = \left(\frac{s_1\,\frac{b_1}{a} - \frac{\nu_{B_1}}{\nu_A}\,\alpha}{\frac{b_1}{a} - \frac{\nu_{B_1}}{\nu_A}\,\alpha} \right)^{\nu_{B_1}} \left(\frac{s_2\,\frac{b_2}{a} - \frac{\nu_{B_2}}{\nu_A}\,\alpha}{\frac{b_2}{a} - \frac{\nu_{B_2}}{\nu_A}\,\alpha} \right)^{\nu_{B_2}} \cdot m^{-\Delta\nu} \tag{4'''}$$

unde

$$\Delta\nu = \nu_C + \nu_D - (\nu_A + \nu_{B_1} + \nu_{B_2}),$$

iar m, s_1, b_1, respectiv m, s_2, b_2 sînt variațiile numerelor de moli ale lui B_1, respectiv B_2, față de valorile lor inițiale b_1, respectiv b_2.

În mod evident, numărul partenerilor de reacție se poate generaliza expresia și sensul lui $D(t = 1)$ rămînînd în esență aceleași.

În cazul special, cînd $b = 0$, ceea ce corespunde unui singur reactant inițial, se obține: $D(t = 1) = m^{-\Delta\nu}$, la fel ca pentru $n = 1$, așa cum, de altfel, era de așteptat.

Calculul lui $D(t = 1)$ în scopul prevederii evoluției (conversiei) unei reacții chimice va fi denumit „testul D".

1. *Influența presiunii și a modificării compoziției inițiale în cazul* $\Delta\nu < 0$

Din expresia lui $D\,(t = 1)$ (4'') se deduc valorile din tabelul 1, din care rezultă variația t a conversiei molare α a reactantului A din reacția (I) cu $\Delta\nu < 0$, în urma modificării numărului de moli inițial a lui A de m ori și al lui B de $s.m$ ori.

Tabelul 1

m \ s	< 1	$= 1$	> 1
< 1	$t<1$	$t<1$	?
$= 1$	$t<1$	$t=1$	$t>1$
> 1	?	$t>1$	$t>1$

? = În vederea stabilirii valorii lui t, în raport cu 1 trebuie aplicat „testul D''

Din tabel reiese că, în concordanță cu cele spuse pînă acum, în cazurile cînd $s, m \geqslant 1$ sau $s, m < 1$, sensul de evoluție a reacției (adică poziția lui t față de unitate) se poate prevedea și din pozițiile lui s și m față de unitate; aplicarea „testului D'', prin calculul lui $D\,(t = 1)$ devine necesară numai cînd $s > 1$ și $m < 1$ sau invers, $s < 1$ și $m > 1$.

2. *Influența presiunii și a modificării compoziției inițiale în cazul* $\Delta\nu = 0$

Din expresia (4'') se deduc valorile din tabelul 2, arătînd variația t a conversiei molare α a reactantului A din reacția (I) cu $\Delta\nu = 0$, în urma modificării numărului de moli inițial al lui A de m ori și a lui B de $s.m$ ori.

Tabelul 2

m \ s	< 1	$= 1$	> 1
< 1	$t<1$	$t=1$	$t>1$
$= 1$	$t<1$	$t=1$	$t>1$
> 1	$t<1$	$t=1$	$t>1$

În cazul $\Delta\nu = 0$, poziția lui t față de unitate, adică evoluția echilibrului reacției (I) este determinată exclusiv de poziția lui s față de unitate. Aplicarea „testului D'' nu este necesară.

3. *Influența presiunii și a modificării compoziției inițiale în cazul* $\Delta\nu > 0$

Din expresia lui $D\,(t = 1)$ (4'') se deduc valorile din tabelul 3, exprimînd variația t a conversiei molare α a reactantului A din reacția (I) cu $\Delta\nu > 0$, în urma modificării numărului de moli inițial a lui A de m ori și a lui B de $s.m$ ori.

Similar cazului — $\Delta\nu < 0$, reiese din tabelul 3 că aplicarea „testului D'' în scopul prevederii evoluției sistemului din starea de echilibru (1), de referință, în starea de echilibru (2), în urma modificării numărului inițial de moli A de m ori și a lui B de $s.m$ ori este necesară numai în cazurile cînd $s.m > 1$ sau $s.m < 1$. În rest poziția lui t față de unitate se deduce direct din valorile lui s și m.

Tabelul 3

m \ s	< 1	$= 1$	> 1
< 1	?	$t>1$	$t>1$
$= 1$	$t<1$	$t=1$	$t>1$
> 1	$t<1$	$t<1$	?

? = În vederea stabilirii valorii lui t în raport cu 1, trebuie aplicat „testul D''.

4. *Interpretarea termodinamică a „testului D'' pentru cazul reacțiilor izocor — izoterme*

Dacă se notează cu φ raportul dintre vitezele reacțiilor directă ($\rightarrow$) și inversă ($\leftarrow$) la reacția (I), în cazul cînd, mărind numărul de moli inițial a al reactantului A de m ori, iar pe b corespunzător lui B de $s.m.$ ori, conversia molară α a lui A nu s-ar modifica, adică $t = 1$. Ar rezulta atunci (2):

$$\varphi = \frac{\left(\frac{\nu_C}{\nu_A} m\cdot a\cdot\alpha\right)^{\nu_C}\left(\frac{\nu_D}{\nu_A} m\cdot a\cdot\alpha\right)^{\nu_D}\cdot V^{-\Delta\nu}}{[m\cdot a(1-\alpha)]^{\nu_A}\left(s\cdot m\cdot b - \frac{\nu_B}{\nu_A} m\cdot a\cdot\alpha\right)^{\nu_B}} \qquad (2')$$

Comparînd (4'') cu (2) și (2'), se observă că,

$$D(t = 1) = \frac{K_c}{\varphi}$$

Dar $-RT \ln K_c = \Delta F^\circ$ și, punînd

$$-RT \ln \varphi = \Delta F, \qquad (5)$$

se vede că:

$$\ln D(t = 1) = -\frac{\Delta F^0 - \Delta F}{RT} \qquad (6)$$

adică $\ln D\,(t = 1)$ este proporțional cu variația energiei libere Helmholtz a sistemului de gaze ideale considerat, de la starea de echilbru caracterizată prin K_c, la o stare de neechilibru (nestabilă) caracterizată prin raportul φ.

Cînd $D\,(t = 1) = 1$, se obține $\Delta F = \Delta F^0$, adică sistemul este în stare de echilibru.

Cînd $D(t = 1 > 1$, înseamnă că $\Delta F > \Delta F^0$ și, pentru restabilirea echilibrului, ΔF trebuie să descrească, iar φ trebuie să crească, conform ecuației (5).

Cînd $D(t = 1) < 1$, înseamnă că $\Delta F < \Delta F^0$ și, pentru restabilirea echilibrului, ΔF trebuie să crească, iar φ trebuie să descrească conform ecuației (5).

Dar creșterea lui φ implică înlocuirea lui $D(t = 1)$ prin $D(t > 1)$, căci $D(t > 1) < D(t = 1)$ și invers, descreșterea lui φ implică înlocuirea lui $D(t = 1)$ prin $D(t < 1)$, căci $D\,(t < 1) > D(t = 1)$.

Cu alte cuvinte, în vederea restabilirii echilibrului, variația lui t trebuie să aibă loc în sens opus celei a lui ΔF sau, mai precis:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{T.V} \leqslant 0 \qquad (7)$$

(egalitatea referindu-se la starea de echilibru).

Față de raționamentul și notațiile din [7], se obțin — dacă se face abstracție de faptul că, în [7], coeficienții stoichiometrici ai reactanților inițiali au semnul negativ,

$$\frac{a \cdot m \cdot t \cdot \alpha}{\nu_A} = \xi \qquad (8)$$

a. m, α şi ν_A fiind constante, rezultă:

$$d\xi = \frac{a \cdot m \cdot \alpha}{\nu_A} dt \qquad (9)$$

Întrucît: $\frac{d\xi(\tau)}{d\tau} = v$ (viteza de reacţie), rezultă:

$$v = \frac{a \cdot m \cdot \alpha}{\nu_A} \frac{dt(\tau)}{d\tau} \qquad (10)$$

Cu ajutorul relaţiilor: $\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T.V} = -A$ [7], (7), (9) şi (10), se obţine:

$$Av \geqslant 0$$

adică tocmai inegalitatea De Donder, care a fost dedusă, deci, pornind de la legea acţiunii maselor, pentru cazul reacţiilor izocor — izoterme.

5. *Restabilirea echilibrului chimic după perturbarea lui de factori externi*

a. Influenţa perturbării echilibrului prin varaţia volumului sistemului

Perturbînd echilibrul exprimat de (1) prin modificarea volumului de la V_1 la V_2, conversia molară α devine $t.\alpha$ şi se obţine:

$$\frac{\left(\frac{\nu_C}{\nu_A} a \cdot t \cdot \alpha\right)^{\nu_A} \left(\frac{\nu_D}{\nu_A} a \cdot t \cdot \alpha\right)^{\nu_D}}{[a(1 - t \cdot \alpha)]^{\nu_C} \left(b - \frac{\nu_B}{\nu_A} a \cdot t \cdot \alpha\right)^{\nu_B}} =$$

$$= \frac{\left(\frac{\nu_C}{\nu_A} a \cdot \alpha\right)^{\nu_C} \left(\frac{\nu_D}{\nu_A} a \cdot \alpha\right)^{\nu_D}}{[a(1 - \alpha)]^{\nu_A} \left(b - \frac{\nu_B}{\nu_A} a \cdot \alpha\right)^{\nu_B}} \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-\Delta\nu} \qquad (11)$$

Se vede de aici că, dacă:

$-\Delta\nu < 0$ şi $V_1 < V_2$, atunci $t < 1$

şi $V_1 > V_2$, atunci $t > 1$.

$-\Delta\nu = 0$. şi $V_1 \lesseqgtr V_2$, atunci $t = 1$

$-\Delta\nu > 0$ şi $V_1 V < V_2$, atunci $t > 1$

şi $V_1 > V_2$, atunci $t < 1$

Reiese că perturbarea sistemului prin mărirea, respectiv micşorarea, volumului lui *nu* favorizează reacţia, care ar duce la micşorarea, respectiv mărirea, numărului de moli de gaze din sistem, ci tocmai dimpotrivă, adică *nu* are loc o moderare de volum, această constatare este în concordanţă cu cea din [7].

b. Influenţa perturbării echilibrului prin modificarea presiunii şi a compoziţiei iniţiale a sistemului

Folosind raţionamentul anterior, se consideră că echilibrul exprimat prin (1) este perturbat prin modificarea numărului de moli A de m ori şi a lui B de $s.m.$ ori, faţă de starea de echilibru (1).

Rezultă atunci:

$$K_C = \frac{\left(\frac{\nu_C}{\nu_A} m \cdot a \cdot t \cdot \alpha\right)^{\nu_C} \left(\frac{\nu_C}{\nu_A} m \cdot a \cdot t \cdot \alpha\right)^{\nu_D} V^{-\Delta\nu}}{[m \cdot a(1 - t \cdot \alpha)]^{\nu_A} \left[s \cdot m \left(b - \frac{\nu_B}{\nu_A} m \cdot a \cdot t \cdot \alpha\right)\right]^{\nu_B}} \qquad (12)$$

Împărţind (12) cu (1) se obţine:

$$\left(\frac{1 - t \cdot \alpha}{1 - \alpha}\right)^{\nu_A} \left(\frac{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A} m \cdot t \cdot \alpha}{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A} \alpha}\right)^{\nu_B} \cdot t^{-(\nu_C + \nu_D)} \cdot s^{\nu_B} \cdot m^{-\Delta\nu} = 1 \qquad (13)$$

„Testul D'' rămîne valabil, deoarece:

$$D(t = 1) = \left(\frac{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A} m \cdot \alpha}{\frac{b}{a} - \frac{\nu_B}{\nu_A} \alpha}\right)^{\nu_B} \cdot s^{\nu_B} \cdot m^{-\Delta\nu} \qquad (13')$$

şi, deci, $D(t > 1) < D(t = 1)$, iar $D(t < 1) > D(t = 1)$.

Astfel, rămîn valabile tabelele 1—3, cu menţiunea că $D\,(t = 1)$ se calculează din (13').

Notînd cu: n^0 — numărul de moli în starea de echilibru (1);
n^t — numărul de moli în starea perturbată, de tranziţie;
Δn^t — variaţia numărului de moli în starea perturbată, de tranziţie, faţă de cea de echilibru (1), adică $\Delta n^t = n^t - n^0$;
n^f — numărul de moli în starea finală de echilibru;
Δn^f — variaţia numărului de moli în starea finală de echilibru, faţă de starea perturbată, adică: $\Delta n^f = n^f - n^t$

Se consideră că moderarea are loc atunci cînd:

$$\Delta n^f \cdot n^t < 0 \qquad (14)$$

Se observă că îndeplinirea acestei condiţii este o funcţie complicată de variabilele a, b, α, t, s, m ν_A, ν_B, ν_C şi ν_D.

În concluzie, autorii au încercat să prezinte, într-o formă sugestivă şi operativă, o problemă clasică, rezolvată aparent în mod satisfăcător de diferiţi autori de prestigiu, dar care, aşa cum rezultă din analiza şi formulările efectuate de autori, mai este susceptibilă de reformulări, care pot reprezenta o mai mare apropiere de adevăr, fie chiar şi în mod asimptotic.

Tratarea aceleiaşi probleme în condiţii izobar — izoterme în modul abordat de autori duce la un rezultat aparent surprinzător, neconfirmat de legea lui De Donder în sistemele reactive care evoluează la p şi T constante.

Bibliografie

1. ERDEY-GRÜZ, T. şi SCHAY, G., Chimie fizică teoretică", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958.
2. ONICIU, L. şi ZSAKO, I. „Chimie Fizică", 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961.
3. CĂDARIU, I. „Chimie fizică", 2, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
4. NENIŢESCU, C. D. „Chimie generală", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
6. SĂNDULESCU, D., Chimie fizică, I, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979.
5. MURGULESCU, I. G. şi VÎLCU, R. „Chimie fizică", III, Termodinamică chimică. Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti 1982.
7. PRIGOGINE, I. şi DEFAY, R. „Chemical Thermodynamics", Ed. Longmans Green and Co., London — New York — Toronto, 1954.

Intrat în redacţie: 12.I.1988

GHEORGHIȚA JINESCU
VASILE LAVRIC

Bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide. Transferul de masă

C.Z.: 66.023.23

Această lucrare este o trecere în revistă a principalelor probleme legate de transferul de masă în bioreactorul cu recircularea pneumatică a fazei lichide (BRPFL), precum și de interdependențele dintre acesta și procesul biologic care are loc în BRPFL. În final, sînt trecute în revistă cîteva dintre modelele matematice publicate în literatură, care încearcă să cuantifice hidrodinamica, transferul de masă și procesul biologic în toată complexitatea intercondiționărilor dintre ele.

This paper is a review of the main problems of the mass transfer in an airlift bioreactor and of the interdependence between this one and the respective biological processes. In the end, the paper deals with several literature mathematical models, which try to quantify the hydrodynamics, the mass transfer and the biological process in the frame of their complex mutual action.

Настоящая работа является обзором основных вопросов, связанных с переносом массы в биореакторе с пневматической рециркуляцией жидкой фазы (BRPEL), а также взаимозависимости между этим переносом и биологическим процессом, протекающим в BRPEL. В заключение даётся обзор нескольких из описанных в литературе математических моделей, которые предпринимают попытку квантования гидродинамики, переноса массы и биологического процесса во всей сложности их взаимообусловленности.

În fermentația aerobă, transferul de oxigen din faza gazoasă în interiorul celulei are o importanță decisivă, mai ales dacă densitatea celulelor este mare, caz în care înmulțirea lor poate să devină limitată de posibilitatea obținerii necesarului de oxigen din faza lichidă. În cazul în care există o mare cerere de oxigen dizolvat (OD — procesele biologice pe substrat de hidrocarburi), proiectarea unui reactor biologic care să asigure valori optime pentru transferul de oxigen necesită o bună înțelegere a mecanismelor care determină acest proces [1]. Etapele implicate în procesul de transfer de masă de la bula de gaz la celulă sînt prezentate în figura 1, în ipoteza stratului-limită stagnant [2]. Din cele șase etape elementare care determină valoarea coeficientului total de transfer de masă, două sînt determinante de viteză: transportul difuzional prin stratul stagnant lichid care înconjoară bula de gaz și transportul prin membrana celulară.

Stratul stagnant lichid din jurul bulei de gaz poate fi micșorat prin impunerea unui anumit regim hidrodinamic, particular procesului biologic avut în vedere și tipului de reactor biologic folosit. Aceasta implică cunoașterea aspectelor hidrodinamice și a circulației bifazice proprii reactorului biologic selectat.

De cele mai multe ori, însă, etapa determinantă de viteză este transportul prin membrana celulară, care se desfășoară conform unor mecanisme specifice fiecărui grup de specii transportate (ioni, substanțe neutre avînd masă moleculară mică etc.). Datorită specificității sale, viteza acestui proces nu poate fi mărită prin metodele uzuale de operare.

Bioreactivul cu recircularea paneumatică a fazei lichide (BRPFL) este destinat, mai ales, proceselor biologice aerobe și, de aceea, capacitatea sa de a transfera oxigenul de la faza gazoasă către celule prezintă un interes major, în vederea utili-

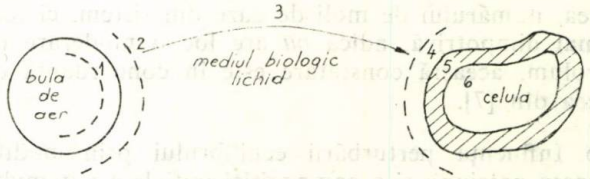


Fig. 1. Etapele procesului de transfer de masă de la bula de aer la celulă:

1 — transport difuzional prin stratul stagnant gazos; *2* — transport difuzional prin stratul stagnant lichid care înconjoară bula de gaz; *3* — transport convectiv prin faza lichidă; *4* — transport difuzional prin stratul stagnant lichid din jurul celulei; *5* — transport prin membrana celulară; *6* — transport difuzional către organitele celulară.

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU și ing. VASILE LAVRIC, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

zării sale în aplicaţiile industriale. Trebuie să se ţină seama de posibilitatea apariţiei unor variaţii locale mari, inadmisibile, ale concentraţiei de oxigen dizolvat (COD), rezultat al geometriei reactorului şi al diferenţelor de presiune hidrostatică [3]. De aceea, pentru a putea cuantifica transferul de masă într-un BRPFL, trebuie bine cunoscute etapele implicate în acest proces în fiecare din zonele care iau naştere, datorită geometriei particulare a acestui tip de reactor biologic [4].

I. Metode experimentale de determinare a k_L sau ($k_L\ a_V$)

Determinarea experimentală a coeficientului parţial de transfer de masă în faza lichidă, k_L, prezintă dificultăţi majore, legate de decuplarea produsului $k_L\ a_V$ [5—8]. În ultimul timp, se constată tendinţa de a considera $k_L a_V$ drept parametru specific reactorului biologic studiat, astfel încît determinările experimentale nu mai urmăresc măsurarea separată a componentelor sale.

Metodele experimentale de determinare a coeficientului parţial de transfer de masă, k_L, sau a celui specific, $k_L a_V$, se împart în două categorii: metode chimice şi metode fizice.

1. *Metode chimice de determinare a* $k_L(k_L\ a_V)$

Metodele chimice necesită respectarea unor condiţii experimentale rigide, sînt laborioase, rezultatele experimentale nu sînt foarte precise şi se desfăşoară în absenţa procesului biologic, pe care, însă, îl simulează prin consumul oxigenului în faza lichidă. Totuşi, deoarece viteza de reacţie este de ordinul unu în raport cu oxigenul, faţă de viteza procesului biologic, care respectă o cinetică apropiată de cea Monod, rezultatele furnizate de metodele chimice sînt valabile numai pentru domenii înguste de concentraţii ale speciilor care reacţionează cu oxigenul sau ale catalizatorilor folosiţi [9]. Dintre metodele chimice publicate în literatură, metoda cu sulfit de sodiu este cea mai folosită, datorită faptului că a fost cea mai studiată şi, deci, se cunosc cel mai bine condiţiile experimentale de aplicare a ei [9]. Printre avantajele acestei metode, sînt citate: economicitatea ei cînd este folosită pentru echipamente mari, lipsa de toxicitate, nu ridică probleme de protecţie contra incendiilor etc. Metoda cu sulfit de sodiu are la bază proprietatea ionilor sulfit din soluţia apoasă de a fi oxidaţi de oxigenul dizolvat, conform ecuaţiei stoichiometrice:

$$SO_3^{2-} + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} \qquad (1)$$

Există trei aspecte importante de care trebuie să se ţină seamă cînd se studiază cinetica acestei reacţii:

a) reacţia (1), care în condiţii normale de lucru este lentă în raport cu transferul de masă [10], are o viteză mult mai mare în prezenţa ionilor unor metale tranziţionale, cum ar fi Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} etc. (Trebuie precizat că, în soluţiile apoase în care este prezent ionul sulfit, toţi aceşti ioni metalici sînt sub forma unor complecşi cu ionul sulfit, care pot avea diferite structuri şi compoziţii stoichiometrice). Printre ionii metalici cei mai utilizaţi drept catalizator sînt Co^{2+} şi Cu^{2+};

b) pentru reacţia (1), au fost propuse mai multe mecanisme de desfăşurare [9]; de aceea datele experimentale preluate din literatură trebuie corelate întotdeauna cu mecanismul de reacţie folosit pentru interpretarea măsurătorilor primare;

c) ordinul reacţiei (1) este variabil, dacă se raportează la ionul sulfit, la oxigen sau la catalizator, fiind în funcţie şi de mediul de reacţie: omogen sau eterogen. Au fost măsurate energiile aparente de activare pentru cele două medii, găsindu-se valorile 72,7 kJ/mol şi, respectiv, 47,7 kJ/mol [9], ceea ce duce la concluzia că aceste diferenţe reflectă existenţa unor etape determinante ale vitezei specifice fiecărui caz. Valoarea mai mică găsită pentru energia aparentă de activare în cazul mediului eterogen sugerează faptul că etapa determinantă de viteză este de natură difuzională [9].

O analiză detaliată a modului în care metoda cu sulfit poate fi folosită în calculul k_L sau al produsului $k_L a_V$ este prezentată în [9], împreună cu condiţiile experimentale ce trebuie respectate pentru fiecare caz în parte.

2. *Metode fizice de determinare a* $k_L\ a_V$

Metodele fizice de determinare a proprietăţilor de transfer de masă a BRPFL se bazează pe utilizarea senzorilor de oxigen dizolvat în mediul biologic [11—13]. Dintre metodele citate în literatură, două au căpătat o răspîndire mai mare: metoda dinamică [14] şi metoda directă [5].

Metoda dinamică se aplică în prezenţa procesului biologic şi constă din două etape importante:

a) în prima etapă se măsoară evoluţia concentraţiei de oxigen dizolvat, după întreruperea alimentării cu aer a BRPFL, în diferitele puncte de interes (zona de amestecare, zona de degazare etc.) pînă cînd aceasta atinge o anumită valoare minimă, specifică fiecărui microorganism utilizat, sub care procesul de dispariţie prin moarte a microorganismelor ar deveni ireversibil;

b) în a doua etapă, se urmăreşte evoluţia concentraţiei de oxigen după reluarea aerării, pînă la atingerea concentraţiei de echilibru, cînd viteza de respiraţie celulară egalează viteza de transfer de masă.

O curbă tipică obţinută în urma unui asemenea experiment este prezentată în figura 2.

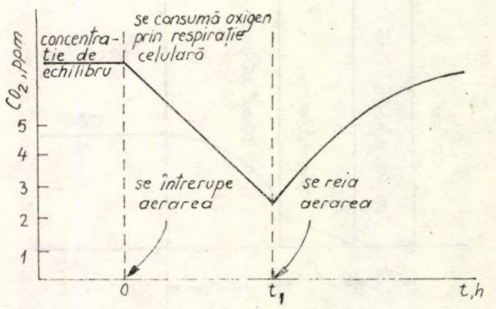


Fig. 2. Evoluţia concentraţiei de oxigen în timp, în cadrul unui experiment tipic folosind metoda dinamică.

În acest mod pot fi obținute date cu privire la dinamica transferului de oxigen în diferite zone ale BRPFL, informațiile astfel dobîndite putînd fi folosite fie în optimizarea proiectării unui asemenea reactor biologic, fie în îmbunătățirea performanțelor unuia dat în exploatare, prin modificări ale parametrilor de operare care să mărească viteza procesului de transfer de masă.

Dezavantajul major al metodei dinamice constă în oprirea aerării pe o perioadă suficient de mare de timp, astfel încît procesul biologic este perturbat, informațiile obținute corespunzînd stării perturbate a sistemului și nu celei staționare. Mai mult, datorită opririi admisiei aerului, încetează și recircularea din BRPFL, respirația celulară nemaifăcîndu-se în condițiile în care mediul biologic din BRPFL era în mișcare.

O variantă a metodei dinamice, metoda directă, care permite determinarea produsului $k_L\ a_V$ în absența procesului biologic, se bazează pe măsurarea, cu ajutorul unei sonde de OD, a concentrației acestuia în faza lichidă. Există două clase de electrozi de OD care pot fi folosiți industrial, deoarece sînt sterilizabili, și anume: polarografici (electrodul Beckman, cu anod de Ag și catod de Au) și voltmetrici (electrodul Mackereth, cu anod de Pb și catod de Ag). Electrozii acestor sonde sînt acoperiți de o membrană polimerică și conțin un electrolit între membrană și catod (fig. 3) [12]. Oxigenul dizolvat din faza lichidă difuzează prin membrană și stratul stagnant de electrolit [13], fiind redus la suprafața catodului conform ecuației [5]:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \qquad (2)$$

Formarea ionilor hidroxil la suprafața catodului generează un curent electric între acesta și anod, a cărui intensitate este proporțională cu fluxul de oxigen prin membrana sondei:

$$n_{O_2} = K(p_L - p_e) \qquad (3)$$

Considerînd că starea staționară se atinge într-un timp scurt, comparat cu constanta de timp a procesului biologic, intensitatea curentului este dată de relația:

$$i = nF\,An_{O_2} \qquad (4)$$

În cazul reacției (2), numărul de electroni transferați, n, este 4. Substituind (4) în (3) se obține ecuația

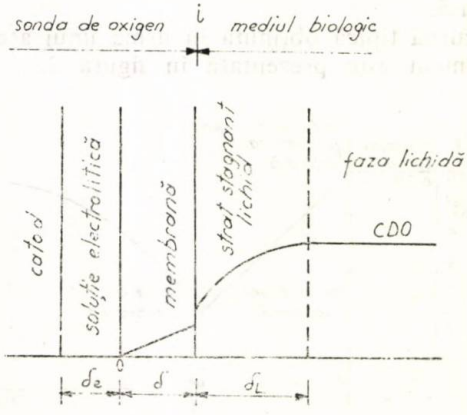


Fig. 3. Secțiune printr-un electrod de oxigen dizolvat; (—) profilul concentrației de OD.

care pune în relație presiunea parțială a OD în faza lichidă și presiunea parțială a oxigenului la interfața membrană-electrolit:

$$p_L = p_e + \frac{i}{nFK} \qquad (5)$$

În general, dinamica sondei de OD intervine în procesul de măsurare, prin întîrzierea indusă de rezistența la transferul de masă a stratului stagnant lichid care inconjoară sonda de OD, precum și de constanta de timp a senzorului [5, 13]. În absența consumului de OD prin respirație celulară, ecuația de bilanț a OD, în regim nestaționar, este:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a_v(c^* - c_L) \qquad (6)$$

Dacă în momentul începerii aerării, COD este nulă, integrarea ecuației (6) conduce la soluția:

$$c_L = c^*[1 - \exp(-k_L a_v t)] \qquad (7)$$

În cazul în care răspunsul sondei este de ordinul unu față de COD, ecuația care descrie dinamica acesteia este:

$$\frac{dc_s}{dt} = k_s(c_L - c_s) \qquad (8)$$

Ecuațiile (6) și (8) se integrează precizîndu-se că, înainte de începerea aerării, COD corespunzătoare indicației sondei, C_s, este nulă. În aceste condiții, se obține ecuația:

$$c_s = c^*\left[1 + \frac{k_L a_v}{k_s - k_L a_v}\exp(-k_s t) - \frac{k_s}{k_s - k_L a_v}\exp(-k_L a_v t)\right] \qquad (9)$$

În cazul în care constanta de timp a sondei de OD, k_s, este de același ordin de mărime cu $k_L a_v$, ecuația (9) trebuie folosită pentru estimarea, printr-o tehnică oarecare de identificare, a valorilor $k_L a_v$ prin măsurarea evoluției concentrației, c_s, în timp, cu condiția ca valoarea k_s să fie cunoscută *a priori*. În unele cazuri, răspunsul sondei de OD este mai rapid decît viteza transferului de masă ($k_s \gg k_L a_v$), ceea ce implică $c_s \approx c_L$, iar pentru calculul $k_L a_v$ se poate folosi ecuația (7). Prin liniarizarea acesteia, se obține o formă mult mai ușor de prelucrat atît grafic, cît și numeric:

$$\ln \frac{c^*}{c^* - c_L} = k_L a_v t \qquad (10)$$

Folosind metoda celor mai mici pătrate, aplicată ecuației liniare (10), se obțin, pentru $k_L a_v$, valorile care aproximează cel mai bine, în sensul criteriului celor mai mici pătrate, datele experimentale.

În cazul în care mediul de cultură nu este bine amestecat (procese biologice cu micelii, polizaharide sau circulație bifazică neideală) $k_s \ll k_L a_v$, iar răspunsul sondei este mult mai lent decît viteza de modificare a COD în timp. În aceste cazuri, se folosește ecuația (9).

Dezavantajul major al metodei directe constă în determinarea experimentală a coeficientului de

Tabelul 1

CORELAȚII UZUALE PENTRU CALCULUL $k_L a_V$

Nr. crt.	Relația de calcul	Semnificația variabilelor	Bibliografie
1	$St = 18{,}1 \left(\frac{v_{cr}}{v_L}\right)^{0{,}83} B_o^{0{,}6} \left(1 + \frac{S_r}{S_a}\right)^{-1}$	$St = \frac{k_L a_v L}{V_L}$; $Bo = \frac{V_L L}{D_L}$ S_r – secț. de recirculare S_a – secț. ascendentă	[3]
2	$\frac{k_L a_v}{(k_L a_v)^0} = 1 + 0{,}143 \left[1 - 31{,}5 \frac{\varepsilon_s Re_L}{Re_p}\right] \cdot \left(\frac{\varepsilon_s Re_L}{Re_p}\right)^{-0{,}002} (1-\varepsilon_s)^{-10{,}31}$	$Re_L = \frac{d_p \rho_p v_L}{\eta_L}$; $Rep = \frac{d_p \rho_p v_{cr}}{\eta_L}$ valabilă ptr. BRPFLC cu strat solid fluidizat	[16]
3	$k_L a_v = 2{,}08 \cdot 10^{-4} v_G^{0{,}54} (\overline{\eta})^{-0{,}84}$ $\overline{\eta} = K (S_o v_G)^{n-1}$	raportul H/D ~ 20 pentru soluții de CMC	[17]
4	$k_L a_v = b \left(\frac{P_G}{V_L}\right)^n$ $P_G = \frac{0{,}0643\, T_i D_v \gamma}{S Z_o (\gamma - 1)} \left[\left(\frac{P_e}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right]$	$b \simeq 0{,}2-0{,}4$ $\gamma = \frac{Cp}{C_v}$ raportul H/D = 1,5	[18]
5	$k_L a_v = \frac{1{,}39 \cdot 10^4 v_G^{0{,}57} t_o^{2{,}72}}{v_r T_m^{0{,}1}}$ $T_m = \varepsilon_G H_G / J_G$ $t_o = v_G/(v_G + v_L)$ $v_r = v_G - v_L$	raport H/D ~ 20 înălțime reactor 0,5 m	[19]
6	$k_L a_v(x,t) = \begin{cases} k_L a_v(t) \exp\left(-\frac{k(t)\, x}{\alpha L_R}\right) & O \leqslant x \leqslant \alpha L_R \\ k_L a_v(t) \exp\left(-k(t)\right) & \alpha L_R \leqslant x \leqslant L_R \end{cases}$	K(t) — factor de coalescență $k_L a_v(t)$ — valoarea $k_L a_v$ la intrarea în BRPFL	[20]
7	$k_L a_v = b \left(\frac{P_G}{V_L}\right)^{0{,}8} \left[1 + \frac{S_r}{S_a}\right]^{-1{,}2}$ $P_G = y P_i v_i \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_e}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right]$ $Pe = \rho g h$	corelație valabilă pentru BRPFLE	[21]

transfer de masă specific, $k_L a_v$, în absența procesului biologic, însă, spre deosebire de metoda dinamică, circulația bifazică este menținută, evitându-se, astfel regimul hidrodinamic tranzitoriu [15].

În tabelul 1 se prezintă o parte din corelațiile obținute în literatură pentru cuantificarea transferului de oxigen, împreună cu domeniile lor de valabilitate.

II. Procesul biologic și transferul de masă

În cazul proceselor biologice aerobe, există o interdependență strînsă între acestea, care nu se pot desfășura în absența oxigenului, și transferul de masă, a cărui viteză este influențată de viteza respirației celulare. Intercondiționările dintre procesul biologic și transferul de masă pot fi privite sub trei aspecte principale:

a) intensificarea transferului de masă prin consumul oxigenului de către microorganismele din BRPFL;

b) transferul de oxigen din fază gazoasă direct către celule, fără intermediul mediului biologic;

c) micșorarea transferului de masă datorită aglomerării microorganismelor în agregate celulare mari.

1. *Intensificarea transferului de oxigen în prezența procesului biologic*

Absorbția oxigenului în mediul lichid din BRPFL în prezența procesului biologic poate fi privită ca un proces de absorbție însoțit de reacție chimică, deoarece oxigenul este consumat de microorganismele din mediul biologic pe măsură ce acesta difuzează de la interfața gaz—lichid în mediul biologic. Viteza de transfer a oxigenului, la interfața gaz — lichid, trebuie să fie mai mare decît în cazul absorbției pur fizice, chiar pentru o concentrație diferită de zero în mediul biologic [24]. Introducînd factorul de intensificare, E, [23], definit ca raportul dintre viteza de transfer de masă în prezența reacției biologice și viteza de transfer de masă în absența acesteia, se poate cuantifica modul în care procesul biologic mărește viteza de transfer de masă. Bilanțul de oxigen, pentru zona stagnantă de lichid care înconjoară bula de gaz, este, în mărimi adimensionale, dat de ecuația diferențială cu derivate parțiale:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - R \tag{11}$$

pentru care se definesc condițiile inițiale:

$$C = \overline{C}, X > 0 \text{ și } T = 0 \tag{12}$$

și cele la limită:

$$C = 1, X = 0 \text{ și } T > 0 \tag{13}$$

$$C = \overline{C} - RT_\theta\,, X = 1 \text{ și } T = T_\theta \tag{14}$$

În ecuațiile (11) — (14), mărimile sînt adimensionalizate conform următoarelor relații:

$$C = \frac{c}{c_i};\ X = \frac{x}{L};\ T = \frac{D_L t}{L^2};\ R = \frac{\nu C_c L^2}{D_L C_i} \tag{15}$$

În calculul concentrației adimensionale medii de OD, $\overline{C}$, se ține seamă de faptul că oxigenul difuzează în mediul lichid de la fiecare bulă de gaz și că acestea au o distribuție, ce poate fi determinată, a diametrelor:

$$\overline{C} = \frac{\int_0^{T_\theta} \int_0^1 C(X,T)\,\mathrm{d}X\,\mathrm{d}T}{T_\theta} \tag{16}$$

Prin rezolvarea modelului matematic format de ecuațiile (11) — (16), se obțin datele prezentate în figura 4 [22], în care parametrul este timpul adimensional de reînnoire a suprafeței, T_θ. Se observă că, pe măsură ce masa de celule crește, factorul de intensificare se mărește și el, mult mai lent, însă, decît concentrația de microorganisme.

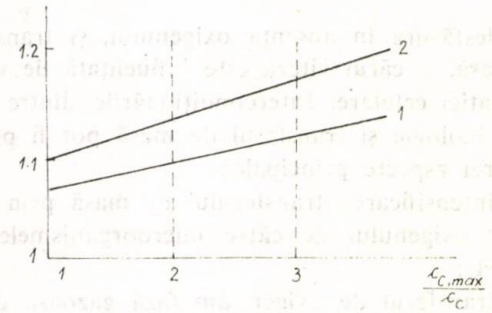


Fig. 4. Variația factorului de intensificare, E, în funcție de concentrația adimensională de masă celulară acumulată în mediul biologic:
1) $T_\theta = 0{,}0066$; *2)* $T_\theta = 0{,}0132$

2. *Transferul de masă direct către celule*

Prelucrarea datelor obținute din procese în care dezvoltarea microorganismelor era limitată de COD, în cazul concentrațiilor crescute de biomasă și pentru viteze de respirație mari, a arătat că viteza de transfer de masă, calculată din bilanțul masic efectuat pentru faza gazoasă, era mult mai mare decît cea măsurată prin metoda dinamică. Această creștere nu poate fi explicată dacă se are în vedere înserierea celor șase etape elementare prezentate în figura 1. Ținînd seamă că, în condițiile în care concentrația de biomasă este mare, viteza de transfer al oxigenului crește, chiar în condițiile în care acesta devine limitativ de viteză (COD aproape nulă), s-a ajuns la concluzia că numărul etapelor elementare este mai mic, o parte din oxigen fiind transferat direct din faza gazoasă către celule, datorită aglomerării acestora la interfață [24—26]. O posibilitate de cuantificare a acestui mecanism de transfer de masă, care să țină seamă de interacțiunea dintre celule și bulele de aer într-un mediu lichid, este dată de utilizarea teoriei flotației [26]. În cadrul acestei teorii, cuplarea dintre o particulă solidă și bula de aer este de natură stocastică și, deci, modelarea adsorbției și desorbției particulelor solide la și de la suprafața bulelor de aer se poate face conform unui model probabilistic.

A fost pus în evidență, experimental, faptul că adsorbția celulelor se face la partea superioară a bulelor, de unde acestea sînt antrenate, datorită gradientului de presiune care există între suprafața bulei și fluidul înconjurător, față de care bula de gaz se deplasează cu o anumită viteză, dependentă de volumul bulei. Viteza de adsorbție este dată de probabilitatea ciocnirii dintre bulă și particula solidă (celula), deci, de fapt, de timpul de contact dintre cele două, precum și de concentrația celulelor.

Viteza de desorbție a celulelor de la suprafața gazoasă este invers proporțională cu timpul de contact dintre mediu și bulă, sau direct proporțională cu mărimea bulei.

În aceste condiții, este de așteptat ca transferul direct de oxigen să devină dominant în cazul în care bulele au dimensiuni relativ mici, datorită proprietăților fizico-chimice ale mediului biologic, în timp ce, în cazul în care bulele au dimensiuni mari și, în consecință, viteze ascensionale mari, dominant să fie transferul de oxigen prin intermediul fazei lichide.

Modelul matematic care ține seamă și de prezența transferului direct de oxigen este constituit din ecuațiile:

$$\frac{\mathrm{d}X_T}{\mathrm{d}t} = \mu_G K_F X_T + \mu_L (1 - K_F) X_T \tag{17}$$

$$\varepsilon \frac{PM}{RT}\frac{dye}{dt} = \frac{PM\,Dvo}{RT\,V}\left[\frac{y_i}{1-y_i} - \right.$$

$$\left. - \frac{y_e}{1-y_e}\right] - k_L\,a_v\left(\frac{P}{H}y_e - c_L\right) - Y_{X/O}\,\mu_G\,X_T\,K_T \qquad (18)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L\,a_v\left(\frac{P}{H} - C_L\right) - Y_{X/O}\,\mu_L\,X_T(1 - K_F) \qquad (19)$$

În ecuațiile (17) — (19) a fost folosit coeficientul de repartiție a fazei solide între fazele gazoasă și lichidă, dat de relația:

$$K_F = \frac{X_G}{X_T} = 1 - \exp[(k_2\,X_T - k_1)\tau] \qquad (20)$$

în care τ poate fi aproximat, în cele mai multe cazuri, prin durata medie de staționare a fazei gazoase [26].

Predicția realizată de model este foarte bună, după cum se observă din figura 5; se remarcă faptul că, după ce întreaga interfață gaz — lichid a fost ocupată de celule, transferul de oxigen direct prin interfață atinge o valoare de saturație.

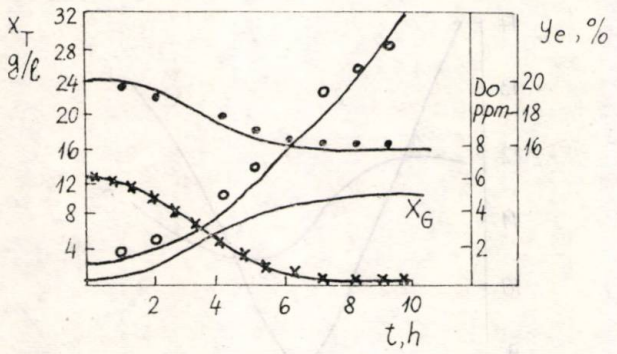


Fig. 5. Evoluția în timp a parametrilor unui proces biologic aerob cu transfer direct de oxigen:
● — ● — fracția molară a oxigenului la ieșirea din reactorul biologic; o — o — concentrația de biomasă; x — x — COD.

3. *Transferul de masă în prezența agregatelor mari*

Influența pe care agregatele solide mari (diametrul echivalent este de ordinul de mărime al bulelor fazei gazoase) o au asupra transferului de masă depinde de prezența sau de absența microorganismelor adsorbite la suprafața și/sau în interiorul lor.

În cazul în care faza solidă nu constituie suport pentru dezvoltarea microorganismelor, prezența sa este defavorabilă transferului de masă, datorită faptului că bulele din faza gazoasă suferă, mult mai des, fenomenul de coalescență, cu implicații asupra ariei interfaciale specifice [27]. Dacă particulele fazei solide sînt hidrofobe, scăderea coeficientului specific de transfer de masă este mai puțin pronunțată decît în cazul în care acestea sînt hidrofile. În cazul în care fracția volumică a fazei solide este mică, la fel și dimensiunea particulelor, prezența lor intensifică transferul de oxigen datorită creșterii vitezei de reînnoire a suprafeței. În cazul particulelor mari, pe lîngă efectul deja amintit de mărire a coalescenței, se manifestă și fenomenul de micșorare a turbulenței, ceea ce afectează direct procesul de transport al oxigenului

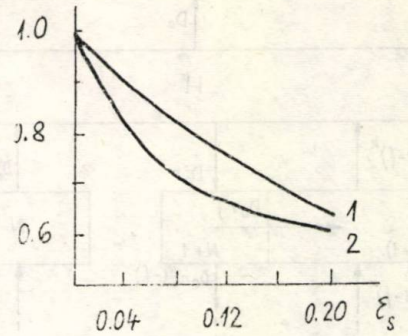


Fig. 6. Influența fracției de goluri a fazei solide asupra coeficientului specific de transfer de masă. Viteza superficială a fazei gazoase are valorile (10^2 m/s):
1) 3,86; 2) 15,4.

[28]. În figura 6 este ilustrată influența pe care faza solidă o are asupra coeficientului specific de transfer de masă [27]. Dacă, în cazul BRPFLC, tubul central este secționat, se constată o îmbunătățire a transferului de masă în prezența particulelor solide, care se găsesc în reactor sub formă de strat fluidizat circulant [16].

În cazul în care rolul agregatelor solide mari este de suport pentru microorganisme, etapele implicate în transferul de masă devin mai complexe, cu urmare directă asupra posibilităților de decelare și cuantificare a importanței fiecăreia asupra întregului. Cercetarea experimentală singură poate furniza informații despre valorile globale ale vitezei specifice de transfer de masă, particulare microorganismului și particulelor solide utilizate.

III. Modelarea matematică a procesului de transfer de masă

Modelarea matematică a procesului de transfer de masă într-un BRPFL presupune luarea în considerare și a aspectelor hidrodinamice particulare implicate de circulația bifazică pentru toate zonele din reactor [4]. Deoarece sînt prezente mai multe faze, o modelare matematică riguroasă a curgerii fazelor fluide este dificilă, ceea ce implică utilizarea unor modele de circulație. Cele mai des utilizate sînt modelele de circulație de tip piston și cu amestecare perfectă, în ultimul timp întîlnindu-se, din ce în ce mai des, și folosirea modelelor de dispersie sau celulare [15].

Unul din primele modele de circulație pentru faza gazoasă dintr-un BRPFLC, o combinație de celule înseriate este prezent în figura 7, considerîndu-se că reactorul este în starea staționară [29]. Fiecare din celulele modelului este perfect amestecată. Pentru descrierea circulației fazei lichide se poate concepe un model asemănător. Scriind ecuațiile de bilanț pentru oxigenul prezent în ambele faze și considerînd că procesul biologic influențează transferul de oxigen doar prin termenul de consum, se obține modelul matematic al transferului de oxigen în BRPFLC, pentru celulele i, j și H:

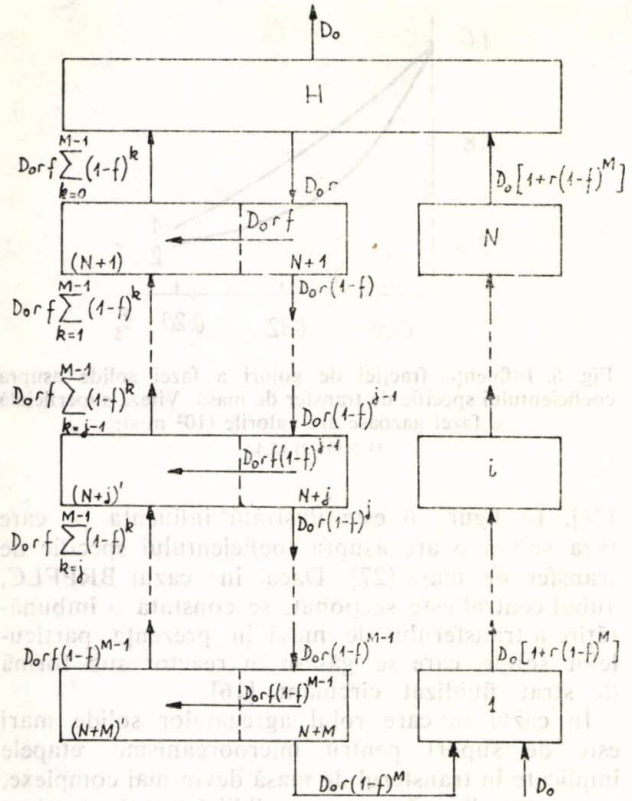


Fig. 7. Modelul de circulație pentru faza gazoasă în cazul BRPFLC.

$$D_{i-1}\, y_{i-1} - D_i\, y_i - (k_L\, a_v)_i\left(c_i^* - c_i\right)(1 - \varepsilon_{G,i})\, V_i/\mu = 0 \tag{21}$$

$$D_v(c_{i-1} - c_i) + (k_L\, a_v)\, i\left(c_i^* - c_i\right)(1 - \varepsilon_{G,i})V_i - v_{RX}\,(1-\varepsilon_{G,i})\; V_i = 0 \tag{22}$$

$$c_i^* = P_i\, y_i/H \tag{23}$$

$$D_{j-1}\, y_{j-1} - D_j\, y_j - D_j^T\, y_j - (k_L\, a_v)\, j\left(c_j^* - c_j\right)(1 - \varepsilon_{G,j})\; V_j/\mu = 0 \tag{24}$$

$$D_{j+1}'\, y_{j+1}' + D_j^T\, y_j - D_j'\, y_j' - (k_L\, a_v)_j'\left[\left(c_j^*\right)' - c_j\right](1 - \varepsilon_{G,j})\; V_j/\mu = 0 \tag{25}$$

$$D_v\left(c_{j-1} - c_j\right) + (k_L\, a_v)_j\left(c_j^* - c_j\right)(1 - \varepsilon_{G,j})V_j + (k_L\, a_v)'\left[\left(c_j^*\right)' - c_j\right](1-\varepsilon_{G,j})V_j - v_{ex}\,(1-\varepsilon_{G,j})V_j = 0 \tag{26}$$

$$D_N\, Y_N + D_{N+1}'\, Y_{N+1}' - D_H\, Y_H - (k_L\, a_v)_H\left(c_H^* - c_H\right)(1 - \varepsilon_{G,H})\, V_H/\mu = 0 \tag{27}$$

$$D_v(c_N - c_H) + (k_L\, a_v)_H\left(c_H^* - c_H\right)(1 - \varepsilon_{G,H})\; V_H - v_{ex}\,(1 - \varepsilon_{G,H})\, V_H = 0 \tag{28}$$

Alte detalii în legătură cu modelul matematic se găsesc în [29]. Prin rezolvarea modelului matematic, se obțin informații utile pentru proiectarea și operarea BRPFLC, un exemplu tipic fiind prezentat în figura 8 [29]. În cazul operării BRPFLC în absența microorganismelor, profilul de concentrație a oxigenului dizolvat este reprezentat în figura 9 [29].

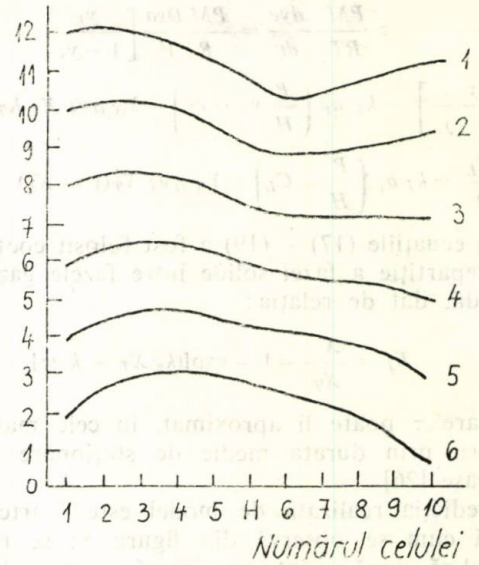


Fig. 8. Profilul COD în lungul BRPFLC. Viteza de respirație celulară este (mg/l.s):
1) 0; *2*) 0,2; *3*) 0,4; *4*) 0,6; *5*) 0,8; *6*) 1.

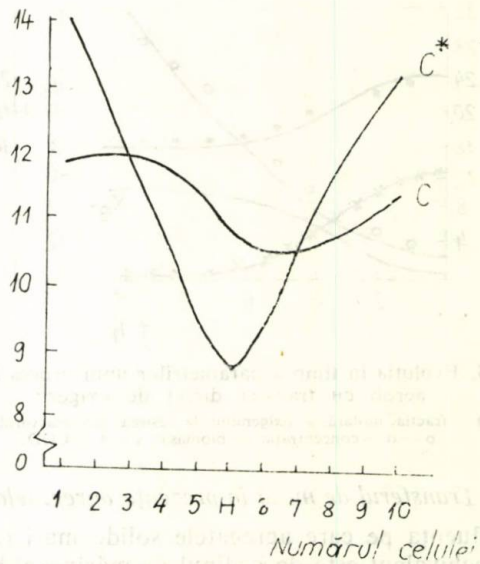


Fig. 9. Profilul COD (C) și al COD la echilibru (C^*) în lungul BRPFLC.

Recent, a fost propus un alt model pentru BRPFLC care ține seamă atît de bilanțurile de masă și energie, cît și de dinamica reactorului [30]. Ecuațiile modelului matematic țin seamă de împărțirea BRPFLC în trei regiuni. Pentru regiunile ascendentă și de recirculare, considerate cu deplasare ideală, ecuațiile sînt cu derivate parțiale:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_G\, c_i^G\right) + u_G\,\frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon_G\, c_i^G\right) = D_{G,i}\,\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\varepsilon_G\, c_i^G\right) + v_{RX,G}^i - \sum_k T_{GL,k} \tag{29}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[(1 - \varepsilon_G)\, c_i^L\right] + u_L\,\frac{\partial}{\partial z}\left[(1 - \varepsilon_G)\, c_i^L\right] = D_{L,i}\,\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left[(1 - \varepsilon_G)\, c_i^L\right] + v_{RX,L}^i - \sum_k I_{LG,k} \tag{30}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v}\nabla)T = k\nabla^2 T + \sum_i v^i_{RX,L}(-\Delta H_R)_{L,i} + \sum_k v^k_{RX,G}(-\Delta H_R)_{G,k} \quad (31)$$

iar pentru regiunea de degazare a BRPFLC ele sînt diferențiale ordinare.

$$\frac{d}{dt}(V_G \varepsilon_G c_i^G) = D_{vG}\left[(\varepsilon_G C_0^G) - (\varepsilon_G c_i^G)\right] + V_G v^i_{ex,G} + \sum_k I_{LG,k} \quad (32)$$

$$\frac{d}{dt}\left[V_L(1-\varepsilon_G) C_i^L\right] = D_{vL}\left[C_0^L(1-\varepsilon_G) - C_i^L(1-\varepsilon_G)\right] + V_L v^i_{RX,L} - \sum_k I_{LG,k} \quad (33)$$

$$\frac{d}{dt}[(V_L + V_G)T] = Dv(T_0 - T) + V_G \sum_i v^i_{RX,G}(-\Delta_R)_{G,i} + V_L \sum_k v^k_{RX,L}(-\Delta H_R)_{L,k} \quad (34)$$

Modelul matematic reprezentat de ecuațiile (29) — (34) poate fi simplificat ținîndu-se seamă de următoarele presupuneri: stare staționară, fracția de goluri a fazei gazoase este constantă în regiunile ascensională și de degazare, proces izoterm. Cu aceste simplificări, modelul matematic simulează suficient de precis comportarea BRPFLC pentru a fi un util instrument de lucru [30].

Dinamica transferului de masă, în cazul BRPFLE, a fost modelată utilizîndu-se atît modelul izobar, cît și cel neizobar [3]. În cazul modelului izobar, se presupune că faza lichidă este perfect amestecată, profilul de concentrație a OD fiind exponențial descrescător. În cazul modelului neizobar, se presupune că ambele faze au profil plan de viteză, între ele existînd, în permanență, schimb de substanță. Modelul matematic obținut, în acest mod, constă dintr-un sistem de ecuații diferențiale ordinare, prezentat în continuare sub formă matriceală:

$$\frac{v_G P}{RT(k_L a_v)}\begin{bmatrix}\dot{y}_{O_2}\\ \dot{y}_{N_2}\\ \dot{y}_{CO_2}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{y_{N_2}+y_{O_2}}{\mu_{O_2}} & \frac{y_{O_2}}{\mu_{N_2}} & \frac{y_{O_2}}{\mu_{CO_2}} \\ \frac{y_{N_2}}{\mu_{O_2}} & -\frac{y_{O_2}+y_{N_2}}{\mu_{N_2}} & \frac{y_{N_2}}{\mu_{CO_2}} \\ \frac{y_{CO_2}}{\mu_{O_2}} & \frac{y_{CO_2}}{\mu_{N_2}} & -\frac{y_{N_2}+y_{O_2}}{\mu_{CO_2}} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} C^*_{O_2} - C_{O_2} \\ C^*_{N_2} - C_{N_2} \\ C^*_{CO_2} - C_{CO_2} \end{bmatrix} \quad (35)$$

în care $\dot{y}$ semnifică derivata fracției molare în raport cu înălțimea BRPFLE. Acest model matematic permite, pe de o parte, determinarea vitezei specifice de transfer de masă din date experimentale, și, pe de altă parte, simularea comportării unui BRPFLE pentru care transferul de masă a fost cuantificat [3].

Necesitatea controlării permanente a COD în cursul proceselor biologice a impus utilizarea unui model simplificat pentru transferul de oxigen într-un BRPFLE [31]. Modelul matematic constă din două ecuații cu derivate parțiale de tip hiperbolic:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_L \rho_L g\left\{\frac{\varepsilon_{Go} P_o - P}{P}\right\}\frac{\partial c}{\partial p} - \frac{6k_L \varepsilon_{Go} P_c^{2/3}}{d_{Bo}} \cdot \frac{P^{1/3}}{P - \varepsilon_{Go} P_o} C + \frac{6k_L \varepsilon_{Go} P_0^{2/3}}{d_{Bo} H} \cdot \frac{P^{4/3}}{P - \varepsilon_{Go} P_o} y - v_{Rx} \quad (36)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{D_v RT \rho_L g}{\varepsilon_{Go} P_o Ar}\left\{\frac{\varepsilon_{Go} P_o - P}{P}\right\}\frac{\partial y}{\partial p} + \frac{6k_L RT}{d_{Bo} P_o^{1/3}} \cdot \frac{C}{P^{2/3}} - \frac{6k_L RT}{d_{Bo} P_o^{1/3} H} P^{1/3} y \quad (37)$$

Pentru a putea fi aplicată o strategie de control optimal liniar (COL), ecuațiile (36) — (37) trebuie discretizate în timp și spațiu. Strategia COL a fost testată experimental împreună cu reglarea fed-back cu regulator PID, pe un BRPFLE. S-a observat că strategia COL asigură un control al COD la fel de bun ca reglarea cu un regulator PID, prezentînd avantajul că este proiectată independent de geometria și dimensiunile BRPFLE. De asemenea, strategia COL, cu un singur punct de măsură și control, este capabilă să prezică factorii de control feed—back în cazul mai multor puncte de măsură [31].

Bibliografie

1. AIBA, S., HUMPHREY, A. E. și MILLIS, N. F., „Biochemical engineering", Academie Press, New York, 1973.
2. WHITMANN, G. W., Chem. Met. Eng., **28**, 1923, p. 147.
3. VERLAAN, P., Modelarea și caracterizarea unui bioreactor airlift, Teză de doctorat, Wageningen, 1987.
4. JINESCU, G. și LAVRIC, V., Rev. Chim., București **40**, nr. 1, 1989, p. 47.
5. MOO-YOUNG, M. (ed.), „The Principles of Biotechnology; Engineering Considerations", Academic Press, New York, 1985, p. 5.
6. LINEK, V. s.a., Biotehnol. Bioeng, **23**, 1980, p. 301.
7. BLENKE, H., Adv. Biochem. Eng., **13**, 1979, p. 121.
8. LIN, C. H. s.a., Biotechnol. Bioeng., **18**, 1976, p. 1 557.
9. LINEK, V. și VACEK, V., Chem. Engng. Sci, **36**, 1981, p. 1 747.
10. LEVENSPIEL, O., „The Chemical Reactor Omnibook+", OSU Book Stores, Corvallis, 1984.
11. LORENZ., T. s.a., The Chem. Engng. J. **35**, 1987, p. 1 315.
12. LEE, Y.H. s.a., Ind. Eng. Chem. Fundam., **17**, 1978, p. 59.
13. LINEK, V. și VACEK, V., Biotechnol. Bioengng., **18**, 1976, p. 1 537.
14. BANDYOPADHYAY, B., s.a. Biotechnol. Bioengng., **9**, 1967, p. 533.
15. JINESCU, G. și LAVRIC, V., Rev. Roum. Chim., 1989. **34**, nr. 1, p. 149
16. FAN, L. S. s.a. Chem. Eng. Sci., **42**, nr. 3, 1987, p. 543.
17. DECKWER, W. s.a. Biotechnol. Bioeng., **24**, 1982, p. 461.
18. MARGARITIS, A. și SHEPPARD, J. D., Biotechnol. Bioeng., **23**, 1981, p. 2 117.
19. HATCH, R. T., Studii experimentale și teoretice privind transferul de masă în BRPFL. Teză de doctorat, MIT, 1973.
20. LUTMAN, R. s.a. Comp. Chem. Eng., **7**, 1983, p. 43.
21. WOOD, L. A. și THOMPSON, P. W., Applications of the Air Lift Fermenter Int. Conf. Bioreact. Fluid Dyn., Cambridge, Anglia, 1986.
22. YAGI, H. și YOSHIDA, F., Biotechnol. Bioengng., **17**, 1975, p. 1 083.
23. LEVENSPIEL, O., „Chemical Reactor Engineering", Willey International Edition, New York 1972.
24. BENETT, G. F. și KEMPE, L. L., Biotechnol. Bioengn., **6**, 1964, p. 347.
25. TSAO, G. T., Biotechnol. Bioengng., **9**, 1969, p. 1 071.
26. SOBOTKA, M. s.a. Acta Biotechnol, **1**, 1981, p. 3.
27. VERLAAN, P. și TRAMPER, J., Proc, 4-th Eur. Congress Biotechnol, 1, Amsterdam, 1987.
28. MOODY, G. W. și BAKER, P. B., (ed.) Bioreactors and Biotransformations, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1987, p. 363.
29. HO, C. s.a. Biotechnol. Bioeng., **19**, 1977, p. 1 503.
30. KLEINSTREUER, C. POWEIGHA, T., Adv. Biochem. Eng., **30**, 1984, p. 91.
31. NEIJSSEL, D. M., van der MEER, R. R. și LUYBEN, K. CH.A. M. (Ed.) Proc 4-th Eur. Congress Biotechnol., 3, Elsevier, Amsterdam, 1987; p. 149.

Intrat în redacție: 11.I.1989

LEONARD BADEA

O strategie pentru optimizarea bilanțului de materiale al unui sistem tehnologic în condiții de flexibilitate

C.Z.: 681.5.019.23:66.012.2

În lucrare sînt descrise principalele acțiuni care formează strategia de optimizare a bilanțului de materiale al sistemului flexibil. Sînt prezentate concepțiile de bază ale acțiunilor respective. Acestea se referă în principal la: descrierea structurii și funcționării sistemului flexibil, necesitatea unui model generalizat, conținutul restricțiilor și funcției obiectiv a modelelor folosite, natura variabilelor și constantelor modelului și condițiile pentru elaborarea unui algoritm de generare automată a modelelor pentru cazuri particulare.

The paper describes the main actions constituting the optimization strategy of the material balance of a flexible system. The basic concepts of the respective actions are presented. They refer mainly to: the description of the structure and operation of the flexible system, the necessity of a generalized model, the expression of the constraints and of the objective function of the applied models, the character of the variables and of the constants of the model and the conditions for the development of an algorithm for the automatic generation of certain particular models.

В работе описаны основные операции, составляющие стратегию оптимизации материального баланса гибкой системы. Представлены основные концепции этих операций. Они относятся главным образом к: описанию структуры и функционирования гибкой системы, необходимости обобщённой модели, содержанию ограничений и функции-объективу используемых моделей, природе переменных и констант модели и условиям для разработки алгоритма для автоматического генерирования моделей для частных случаев.

Modelarea bilanțului de materiale al sistemelor flexibile este necesară pentru analiza funcționării sau proiectării sistemului, deoarece, în cele mai multe cazuri, valorile datelor de bază respective se schimbă atît la intervale de timp scurte, cît și la intervale de timp mai lungi.

Cauzele sînt numeroase, dar este suficient să se menționeze diferența dintre nivelul de cunoaștere a procesului tehnologic în perioada elaborării lui și nivelul respectiv după realizarea instalației industriale.

În această lucrare se descrie o strategie care permite dimensionarea unui sistem tehnologic flexibil capabil să funcționeze în condițiile în care datele de bază nu au valori exacte, sau au, în perioade mai scurte sau mai lungi de timp, mai multe valori.

Strategia propusă este constituită dintr-o serie de acțiuni bazate pe următoarele concepții principale:

A. Modelarea bilanțului de materiale în condiții de flexibilitate este indicată pentru sisteme tehnologice formate dintr-un număr mare de subsisteme, de tipuri diferite, interconectate printr-un număr mare de fluxuri de materiale constituite dintr-un număr mare de componenți (specii).

B. Datorită complexității problemei, este necesară o abordare sistemică a rezolvării acesteia, bilanțul de materiale fiind descris prin relații care exprimă dependența dintre variabilele de ieșire și cele de intrare pentru fiecare subsistem. Subsistemul poate fi o diviziune reală sau arbitrară a procesului conform cerințelor tehnice și economice de analiză [1].

C. Sistemul flexibil poate fi considerat un sistem care realizează consecutiv, în diferite perioade de timp sau cu anumite probabilități, scopurile (funcțiile) mai multor sisteme cu scop unic în condiții de incertitudine a datelor de bază. Cu alte cuvinte un sistem flexibil este un sistem cu scop multiplu care funcționează în condiții de incertitudine.

Un sistem flexibil este format din subsisteme flexibile interconectate prin fluxuri de materiale (fig. 1). Subsistemul flexibil poate asigura funcționarea subsistemelor cu scop unic, care corespund din punct de vedere funcțional și constructiv.

Fiecare subsistem poate fi alimentat cu fluxuri de materiale provenite din exterior ($g_{i(Oj(w))}$, $g_{i(Oj'(w))}$), fluxuri recirculate ($g_{i(j'j(w))}$) și fluxuri provenite de la alt subsistem ($g_{i(jj'(w))}$). Din fiecare

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

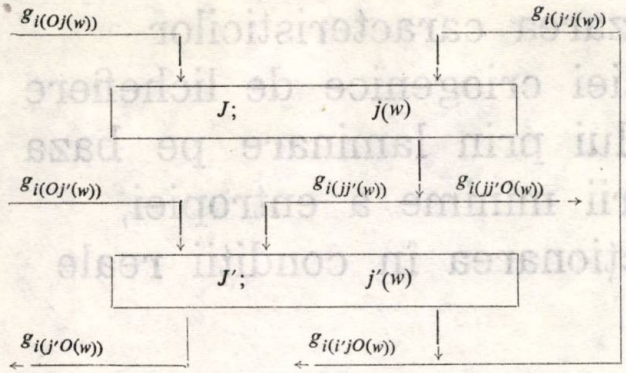


Fig. 1. Sistem flexibil:
J, J' — subsistem flexibil; j(w), j'(w) — subsistem cu scop unic.

subsistem pot rezulta fluxuri de materiale care sînt produse intermediare ($g_{i(jj'O(w))}$, $g_{i(j'jO_w))}$), fluxuri care sînt recirculate, fluxuri care alimentează alt subsistem ($g_{i(jj')w))}$, $g_{i(j'j(w))}$) sau sînt produse finite ($g_{i(jO(w))}$, $g_{i(j'O(w))}$).

Fiecare flux de materiale poate fi constituit dintr-un număr mare de componenţi.

D. Aşa cum rezultă din figura 1, oricare flux de materiale care rezultă dintr-un subsistem poate alimenta oricare subsistem sau poate fi distribuit în exteriorul subsistemului. Soluţia trebuie să corespundă unui criteriu de optimizare tehnico-economic.

E. Deoarece optimizarea bilanţului de materiale al sistemului flexibil prezintă importante dificultăţi de calcul, este necesară o metodă generalizată bazată pe rezolvarea problemei în mai multe etape, asigurînd astfel simplificarea succesivă a modelelor respective fără alterarea semnificativă a cerinţelor de precizie a rezultatelor.

O metodă, elaborată recent [2—4] implică două etape de rezolvare, şi anume: optimizarea bilanţului de materiale în cazul cel mai favorabil de operare a sistemului şi determinarea bilanţurilor de materiale corespunzător tuturor combinaţiilor posibile ale valorilor constantelor incerte şi probabilităţilor respective.

Metoda permite obţinerea valorilor minime şi maxime ale variabilelor şi a unei funcţii obiectiv medii reprezentînd un compromis al soluţiilor cuprinse între cazul cel mai favorabil şi cel mai defavorabil de operare a sistemului.

Variabilele modelelor respective sînt cantităţile de component din fluxurile de materiale care alimentează sau rezultă din subsisteme şi capacităţile subsistemelor (exprimate prin suma cantităţilor de componenţi care le alimentează).

Constantele modelelor sînt fracţiile de transformare sau de separare a componenţilor în subsisteme, la o trecere, rapoartele dintre cantităţile de componenţi care alimentează subsistemele sau oricare variabilă impusă prin temă.

Constantele incerte sînt exprimate prin valorile lor limită (minime şi maxime), în care caz relaţiile de bilanţ de materiale devin duble inegalităţi.

Constantele economice (incluse în funcţia obiectiv) reprezintă costurile produselor finite, produselor intermediare, materiilor prime, de operare în subsisteme şi pentru transportul produselor intermediare între subsisteme.

Criteriul de optimizare poate fi maximizarea beneficiului sistemului, minimizarea costurilor de operare, minimizarea capacităţilor subsistemelor (respectiv a valorilor de investiţii) etc.

Pentru o utilizare eficientă a metodei menţionate anterior, pentru cazuri particulare, modelele matematice respective trebuie prezentate sub o formă care să permită generarea lor automată cu ajutorul programelor de calcul. Pentru aceasta este necesar ca fiecare constantă a modelului să fie asociată cu o anumită variabilă sau anumite variabile şi fiecare variabilă cu o anumită sau anumite relaţii.

Bibliografie

1. BADEA, L. „Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe", Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
2. BADEA, L., „A Concept of the Flexible Process System", World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo, Japonia, 1986 120 — 204, 619.
3. BADEA, L., Modelling, Simulation & Control, B, AMSE Press, **11**, nr. 3, 1987, p. 1.
4. BADEA, L., Ibid, **13**, nr. 3, 1988, p. 45.

Intrat în redacţie: 21.X.1988

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ESTERILOR ALCHILICI AI ACIDULUI MONOCLORACETIC

Brevet R.S.R. nr. 94544

Procedeul de obţinere a esterilor alchilici ai acidului monocloracetic, conform invenţiei, se desfăşoară prin esterificarea acidului monocloracetic cu alcooli alifatici inferiori. Se lucrează în proces continuu, menţinînd la vîrful coloanei o temperatură cu 15—20°C peste punctul de fierbere al azeotropului ester-apă; produsul din vîrful coloanei se răceşte la 0—2°C, se separă fazele, esterul se spală cu bicarbonat de sodiu şi se deshidratează pe clorură de calciu.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— viteza de reacţie se măreşte astfel că metanolul introdus se consumă instantaneu la esterificare;
— se elimină faza de prelucrare a ternarului;
— se obţine o cantitate minimă de ape reziduale;
— se obţine un produs de calitate superioară.

Dosar nr. 123508
Data înregistrării: 29.05.86
Data publicării: 15.08.88
Int. Cl.[4]: CO7C 69/63
Titular: Întreprinderea Chimică „Sinteza", Oradea.

FLUX DE PROTECŢIE, DEZOXIDARE ŞI CURĂŢIRE ZGURĂ PENTRU ALIAJE DE ALUMINIU DEFORMABILE

Brevet R.S.R. nr. 95566

Fluxul conform invenţiei realizează protecţia, dezoxidarea şi curăţirea aliajelor cu sare topită şi conţine 18—22% AlF_3, între restul componenţilor amestecului menţinîndu-se următoarele proporţii: 18—22% CaF_2, 18—22% MgF_2 şi 38—42% KCl.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— nu mai apare fenomenul de higroscopicitate, prin absenţa sărurilor higroscopice;
— nu conţine componenţi deficitari;
— nu necesită condiţii speciale de ambalare şi depozitare privind umiditatea.

Dosar nr. 125071
Data înregistrării: 21.10.86
Data publicării: 30.09.88
Int. Cl.[4]: 95566
Solicitant: Centrul de Cercetări şi Proiectări pentru Tehnologia Aluminiului, Slatina, judeţul Olt
Titular: Întreprinderea de Aluminiu, Slatina, judeţul Olt.

VSEVOLOD RADCENCO
ALEXANDRU DOBROVICESCU

Optimizarea caracteristicilor instalației criogenice de lichefiere a aerului prin laminare pe baza generării minime a entropiei, la funcționarea în condiții reale

C.Z.: 681.5.019.23:621.59:621.57

Se analizează pe baza ireversibilității, ciclul unei instalații de lichefiat aer sau azot prin laminare, funcționînd în condiții reale. Este stabilită ecuația de bilanț exergetic al pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru. Se realizează un studiu de detaliu al performanțelor instalației de lichefiere, pentru care se precizează tipul compresorului și al suprafețelor de transfer de căldură, urmărindu-se influența vitezei de curgere asupra pierderilor de presiune la trecerea agentului criogenic prin schimbătorul de căldură recuperator. Analiza a fost realizată în condiții apropiate de realitate, folosind programe complexe de calcul, bazate pe proprietățile termodinamice și termofizice ale agenților de lucru.

The cycle of an air or nitrogen liquefaction (by throttling) plant, functioning under real conaitions, is analyzed on the basis of the irreversibility. The exergetic balance equation of the losses caused by the internal and external irreversibility of the working process is established. A detailed study is given concerning the performances of the liquefaction plant, the compressor and the heat transfer surface characteristics being specified. The influence of the flow rate on the pressure losses caused by the passage of the cryogenic agent through the heat exchanger has been studied. The analysis was performed under conditions similar to the real ones, using complex calculation programmes based on the thermodynamic and thermophysical properties of the working agents.

На основе необратимости анализируется цикл установки для сжижения воздуха или азота путём дросселирования, функционирующей в реальных условиях. Установлено уравнение эксергетического баланса потерь, вызванных внутренней и внешней необратимостью рабочих процессов. Осуществлено подробное изучение лучшихд остижений установки сжижения, для чего уточнён тип компрессора и теплообменных поверхностей, причём прослеживают влияние скорости течения на потери давления при прохождении криогенного агента через теплообменник-рекуператор. Анализ был осуществлён в близких к реальным условиям с использованием комплексных расчётных программ, основанных на термодинамических и термофизических свойствах рабочих агентов.

Utilizarea pe scară largă a gazelor lichefiate și a refrigerării la temperaturi criogenice, în condițiile costului ridicat al energiei, impune dezvoltarea unei noi metodologii de proiectare a sistemelor de lichefiere și refrigerare care să conducă la o utilizare cît mai eficientă a energiei.

Dacă, în trecut, datorită aplicării într-un domeniu restrîns a tehnicilor criogenice, importanța consumului lor mare de energie era redusă, astăzi, în condițiile în care tot mai multe cercetări științifice aplicative și fundamentale și tehnologii industriale sînt prevăzute să se desfășoare la temperaturi foarte scăzute, aspectul consumului de energie nu mai poate fi neglijat.

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO și dr. ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

În contextul folosirii optime a energiei, C o l l i n s [1—3] este printre primii care sesizează importanța minimizării ireversibilității proceselor de lucru din instalațiile criogenice, iar după cum afirma T r i b u s „soluția conflictului dintre energie și mediul înconjurător nu trebuie să conducă la amputarea aprovizionării cu energie, ci la reducerea efectelor ireversibile și disipative atunci cînd transformăm și consumăm energie" [4].

Folosirea noțiunii de exergie și analiza sistemelor criogenice pe baza celui de-al doilea principiu al termodinamicii realizează o localizare precisă a diferitelor categorii de pierderi cauzate pe ireversibilitatea internă și externă, atît în scopul perfecționării metodelor de proiectare, cît și în cel al ameliorării condițiilor de exploatare, urmărind în ultimă instanță reducerea consumului de energie.

Analizele lui Brodianski [5], Martinovskii [6], Ball [7], Trepp [8], Thirumaleshwar [9], Daney [10], Hubbell şi Toscano [11], pentru a enumera numai cîteva, deşi aplicate numai la componente sau sisteme criogenice simplificate funcţionînd în condiţii ideale, demonstrează cu certitudine avantajele folosirii metodei exergetice de cercetare.

În această lucrare, care inaugurează o serie de studii privind influenţa ireversibilităţii proceselor de lucru asupra performanţelor instalaţiilor criogenice, se analizează dimensionarea şi comportarea la variaţia parametrilor funcţionali a unei instalaţii de lichefiat aer sau azot prin laminare simplă.

Se încearcă o investigaţie de detaliu a performanţelor instalaţiei de lichefiere, pentru care se precizează tipul compresorului şi al suprafeţelor de transfer de căldură. Analiza urmăreşte influenţa vitezei de curgere asupra pierderilor de presiune, la trecerea agentului criogenic prin schimbătorul de căldură recuperator. Se scoate în evidenţă faptul că performanţele ciclului de lichefiere funcţionînd în condiţii reale sînt afectate de eficienţa pieselor componente ale echipamentului criogenic, de geometria suprafeţelor de transfer de căldură, de pierderile de presiune şi de diferenţele de temperatură la capetele schimbătorului de căldură.

Urmărirea funcţionării instalaţiei în condiţii cît mai apropiate de realitate a fost posibilă numai prin luarea în considerare a proprietăţilor termodinamice şi termofizice reale ale agenţilor de lucru, construind şi folosind în acest sens programe de calcul de complexitate maximă.

1. Schema instalaţiei de lichefiere şi ciclul de calcul

În figura 1 sînt arătate schema de principiu (fig. 1, *a*) şi ciclul de calcul al instalaţiei de lichefiere prin laminare simplă prezentat în diagrama $T - s$ (fig. 1, *b*).

Pentru 1 kg/s de gaz comprimat, analiza ciclului de funcţionare a instalaţiei de lichefiere se face în următoarele ipoteze:

— comprimarea în compresorul *Cp* este urmată de răcirea gazului în răcitorul *R* pînă la temperatura mediului ambiant $T_a = T_{2_T}$;

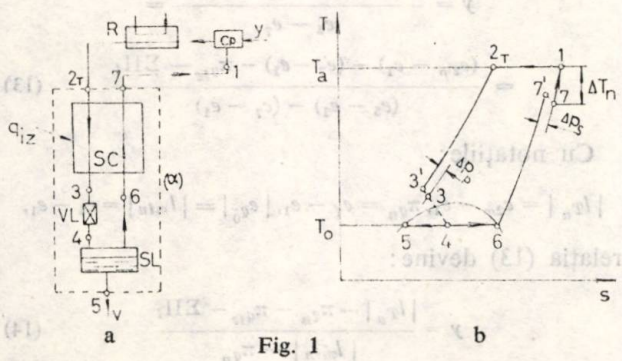
— în schimbătorul recuperator *SC*, transferul de căldură şi pierderea de presiune sînt schematizate sub forma unor evoluţii izobare, urmate de laminări;

— laminarea *3—4* este un proces adiabat ireversibil însoţit de creşterea entropiei Δs_l; în timpul acestui proces, entalpia rămîne constantă, iar presiunea şi temperatura scad de la p_3 la $p_4 = p_6$ şi, respectiv, de la T_3 la $T_4 = T_0$;

— după laminare, fracţiunea y de gaz lichefiat, izolată în separatorul de lichid *SL*, iese din instalaţie cu starea 5;

— diferenţa de temperatură ΔT_n la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator se datoreşte recuperării incomplete a căldurii;

— în timpul funcţionării instalaţiei apar pierderi de frig datorită imperfecţiunii izolaţiei.



a Fig. 1 b

2. Bilanţul energetic al instalaţiei

Pentru 1 kg/s gaz comprimat în compresor, ecuaţia de bilanţ energetic, aplicată conturului reprezentat prin linie punctată (fig. 1, *a*), devine:

$$h_{2_T} + q_{iz} = (1-y)h_7 + y \cdot h_5 \left[\frac{\text{kj}}{\text{kg}} = \frac{\text{kW}}{\text{kg/s}}\right] \qquad (1)$$

Notînd prin:

$\Delta h_{T_a} = h_1 - h_{2_T}$ — efectul izotermic de laminare la temperatura $T_1 = T_a$;
$q_n = h_1 - h_7$ — căldura nerecuperată;
$q_0 = h_1 - h_5$ — puterea frigorifică specifică a gazului lichefiat,

din ecuaţia de bilanţ energetic (1) rezultă:

$$y = \frac{\Delta h_{T_a} - q_n - q_{iz}}{q_0 - q_n} \qquad (2)$$

ceea ce evidenţiază faptul că fracţiunea y de gaz lichefiat este practic proporţională cu efectul izotermic de laminare la temperatura mediului ambiant.

3. Bilanţul exergetic al instalaţiei

Instalaţiile de lichefiere sînt sisteme termodinamice deschise, care schimbă în permanenţă masă cu mediul înconjurător cu care interacţionează.

Studiul ireversibilităţii proceselor termodinamice de lucru ale instalaţiei de lichefiere funcţionînd după ciclul Linde, cu o singură laminare, se bazează pe ecuaţia de bilanţ exergetic aplicată cantităţii de gaz comprimat care pătrunde în conturul (α) (fig. 1, *a*):

$$\Sigma E_i = \Sigma E_e + \Sigma \Pi_i \qquad (3)$$

Se observă că, în cazul general, atunci cînd se lichefiază un gaz cu o compoziţie diferită de cea a aerului care formează mediul ambiant, exergia agentului în curgere continuă şi staţionară este dată de expresia Rant-Szargut [12, 13]:

$$E = (H - H^a) - T_a(S - S^a) + m(\mu^a - \mu_a) \qquad (4)$$

unde:

H şi S reprezintă entalpia şi entropia agentului în starea considerată (la „p" şi „T");

H^a şi S^a — entalpia şi entropia agentului la temperatura $T = T_a$ şi presiunea $p = p_a$ ale mediului ambiant;

m — masa agentului criogenic monocomponent;

μ^a — potenţialul chimic al agentului la $T = T_a$ şi $p = p_a$;

μ_a — potenţialul chimic al mediului ambiant (aer).

Primii doi termeni ai ecuaţiei (4) reprezintă exergia termomecanică a agentului în curgere, iar ultimul termen, exergia chimică a acestuia.

Considerînd că aspiraţia gazului în compresor are loc la parametrii mediului ambiant ($1 \equiv a$) şi aplicînd ecuaţia de bilanţ exergetic (3) pentru o cantitate de 1 kg/s de gaz comprimat care intră în conturul (α) (fig. 1, *a*) şi în condiţiile în care curgerea gazului în schimbătorul recuperator este astfel organizată încît pătrunderile de căldură din mediul exterior să fie preluate de curentul primar, se obţine:

$$e_{2T} = E_5 + E_7 - e_{q_{iz}} + \Sigma\Pi_i \tag{5}$$

Ţinînd cont de relaţia (4) şi de ecuaţia Gouy-Stodola [14—17], termenii ecuaţiei de bilanţ exergetic (5) devin:

$$e_{2T} = h_{2T} - h^a - T_a(s_{2T} - s^a) + \mu^a - \mu_a = \\ = |l_{T_a}| + \mu^a - \mu_a \tag{6}$$

adică suma dintre lucrul mecanic izotermic de comprimare a gazului, la temperatura mediului ambiant, de la presiunea p_a la presiunea p_2 şi lucrul maxim care poate fi extras prin mijloace chimice din sistemul (gazul) aflat la p_a şi T_a, în timp ce compoziţia sa se modifică reversibil pînă ce devine aceeaşi cu a mediului ambiant local, aflat la p_a şi T_a;

$$E_5 = y \cdot e_5 = y\,[h_5 - h^a - T_a(s_5 - s^a)] + y(\mu^a - \mu_a) = \\ = -y(q_0 - T_a \cdot \Delta s_{q_0}) + y(\mu^a - \mu_a) = y\,|e_{q_0}| + \\ y(\mu^a - \mu_a) = |E_{Q_0}| + y(\mu^a - \mu_a) \tag{7}$$

are semnificaţia valorii absolute a exergiei căldurii Q_0 preluate de y kg/s de gaz lichefiat într-un proces izobar de vaporizare—încălzire la presiunea p_a, din starea de lichid saturat 5, în starea de echilibru termic şi mecanic cu mediul ambiant, la care se adaugă componenta chimică a exergiei gazului aflat în curgere;

$$E_7 = (1-y)e_7 = (1-y)\,[h_7 - h^a - T_a(s_7 - s^a)] + \\ + (1-y)(\mu^a - \mu_a) = -(1-y)(q_n - T_a \cdot \Delta s_{q_n}) + \\ + (1-y)(\mu^a - \mu_a) = (1-y)\,|e_{q_n}| + (1-y)(\mu^a - \mu_a) = \\ = |E_{Q_n}| + (1-y)(\mu^a - \mu_a) = \Pi_{Q_n} + (1-y)(\mu^a - \mu_a) \tag{8}$$

ceea ce reprezintă suma dintre valoarea absolută a exergiei căldurii nerecuperate în schimbătorul de căldură (o pierdere) şi componenta chimică a exergiei gazului aflat în curgere;

$$-e_{q_{iz}} = |e_{q_{iz}}| = \pi_{q_{iz}} \tag{9}$$

reprezintă exergia pierdută datorită izolării imperfecte a instalaţiei;

$$\Sigma\Pi_i = \pi_{\Delta p_p} + \pi_l + \Pi_{\Delta p_s} + \Pi_{\Delta T} \tag{10}$$

reprezintă suma pierderilor datorate ireversibilităţii interne a proceselor de: laminare corespunzătoare pierderilor de presiune din schimbătorul recuperator $\pi_{\Delta p_p}$ şi $\Pi_{\Delta p_s}$, laminare în ventilul de laminare al instalaţiei π_l şi transfer de căldură la diferenţă finită de temperatură în schimbătorul de căldură $\Pi_{\Delta T}$.

Observînd că $|E_{Q_0}| = |L_{min}|$ şi luînd în considerare şi pierderile π_c care revin procesului de comprimare, după înlocuirea expresiilor (6) — (10) în ecuaţia de bilanţ exergetic (5), se obţine:

$$|l_c| = |L_{min}| + \Pi_{Q_n} + \pi_{q_{iz}} + \pi_{\Delta p_p} + \pi_l + \Pi_{\Delta p_s} + \\ + \Pi_{\Delta T} + \pi_c \tag{11}$$

în care pierderile datorate ireversibilităţii interne se calculează astfel:

$$\pi_{\Delta p_p} = T_a(s_3 - s_3'); \; \pi_l = T_a(s_4 - s_3); \; \Pi_{\Delta p_s} = \\ = (1-y)\,T_a(s_7 - s_7');$$

$$\Pi_{\Delta T} = T_a\left[(1-y)(s_7' - s_6) - (s_{2T} - s_3') - \right. \\ \left. - q_{iz}\,\frac{s_{2T} - s_3'}{h_{2T} - h_3'}\right];$$

$$\pi_c = \left(\frac{1}{\eta_{iz}} - 1\right)|l_{T_a}|.$$

4. Coeficienţii de performanţă ai ciclului instalaţiei de lichefiere

Performanţele instalaţiei de lichefiere funcţionînd după ciclul Linde cu o singură laminare pot fi descrise de următorii parametri:

a. Fracţiunea de gaz lichefiat y

Se observă că ecuaţia de bilanţ exergetic (5) în care se ţine cont şi de pierderile în compresor mai poate fi scrisă sub forma:

$$e_{2T} = y \cdot e_5 + (1-y)e_7 + \pi_{q_{iz}} + \Sigma\Pi_i \tag{12}$$

de unde rezultă că:

$$y = \frac{e_{2T} - c_7 - \pi_{q_{iz}} - \Sigma\Pi_i}{e_5 - e_7} = \\ = \frac{(e_{2T} - e_1) - (e_7 - e_1) - \pi_{q_{iz}} - \Sigma\Pi_i}{(e_5 - e_1) - (e_7 - e_1)} \tag{13}$$

Cu notaţiile:

$$|l_{T_a}| = e_{2T} - e_1, \pi_{q_n} = e_7 - e_1, |e_{q_0}| = |l_{min}| = e_5 - e_1,$$

relaţia (13) devine:

$$y = \frac{|l_{T_a}| - \pi_{q_n} - \pi_{q_{iz}} - \Sigma\Pi_i}{|l_{min}| - \pi_{q_n}} \tag{14}$$

Din analiza relației (14) rezultă că fracțiunea y de gaz lichefiat este direct proporțională cu ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru.

b. Eficiența frigorifică

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{|l_c|} \tag{15}$$

În cazul unui ciclu ideal de lichefiere, eficiența frigorifică are expresia:

$$\varepsilon_{ideal} = \frac{h_1 - h_5}{T_a(s_1 - s_5) - (h_1 - h_5)} \tag{16}$$

c. Randamentul exergetic al ciclului

Gradul de reversibilitate al ciclului este în acest caz egal cu randamentul exergetic [17]:

$$\eta_{rev} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ideal}} = \frac{Q_c}{|l_c|} \cdot \frac{|L_{min}|}{Q_0} = \frac{|L_{min}|}{l_c} = \eta_{ex} \tag{17}$$

sau, ținînd cont de relația (16):

$$\eta_{rev} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ideal}} = \varepsilon \frac{T_a(s_1 - s_5) - (h_1 - h_5)}{h_1 - h_5} \tag{18}$$

După cum observa și Arharov [18], aceste ecuații sînt simple și ușor de folosit, dar ele determină pierderile datorate ireversibilității în mod global, fără a oferi posibilitatea de evaluare a modului în care fiecare component al instalației criogenice afectează eficiența întregii instalații.

Modalitatea cea mai complexă de a analiza perfecțiunea proceselor termodinamice se bazează pe calculul randamentului η_{ex} pornind de la ecuația de bilanț exergetic (11):

$$\eta_{ex} = \frac{|L_{min}|}{|l_c|} = 1 - \sum_{j=1}^{n} \overline{\Pi}_j \tag{19}$$

unde $\overline{\Pi}_j$ reprezintă ponderea unei pierderi oarecare în consumul de lucru mecanic. În acest fel, ireversibilitatea întregului ciclu este exprimată în termeni care se referă la ireversibilitatea locală a fiecărui proces.

d. Consumul specific de energie corespunzător obținerii unui kg/s de gaz lichefiat

$$K = \frac{|l_c|}{y} = \frac{h_1 - h_5}{\varepsilon} = \frac{h_1 - h_5}{\varepsilon_{ideal}\,\eta_{ex}} =$$

$$= \frac{T_a(s_1 - s_5) - (h_1 - h_5)}{1 - \sum_{j=1}^{7} \overline{\Pi}_j} = \frac{|l_{min}|}{1 - \sum_{j=1}^{7} \overline{\Pi}_j}, \left[\frac{kW}{kg/s}\right] \tag{20}$$

5. Calculul pierderilor de presiune în schimbătorul recuperator

În încercarea de a depăși etapa analizei, din punctul de vedere al apropierii de ciclul Carnot reversibil, a unor cicluri simple funcționînd în condiții ideale sau cu pierderi de presiune fixe, determinate din date experimentale, care nu țin cont de variația parametrilor termodinamici și a vitezelor de curgere a agentului de lucru la modificarea regimurilor de funcționare, în continuare se vor calcula pierderile de presiune la trecerea gazului prin schimbătorul recuperator în funcție de caracteristicile funcționale și constructive ale acestuia.

În acest scop, se consideră că instalația de lichefiere funcționînd după ciclul Linde cu o laminare este echipată cu un schimbător de căldură recuperator de tip serpentină [19], ale cărui caracteristici constructive sînt prezentate în figura 2.

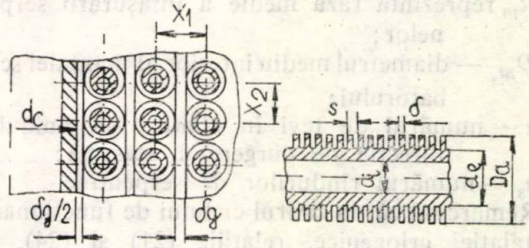


Fig. 2.

Pierderea de presiune la trecerea gazului prin schimbătorul de căldură recuperator pe partea curentului primar se poate calcula cu relația:

$$\Delta p_p = \xi_c \cdot f_p \frac{L_m w_p^2}{d_i 2 \cdot \rho_p}$$

în care coeficientul de frecare este precizat de formula $f_p = 0{,}3164.Re_p^{-0{,}25}$, iar viteza w_p este viteză masică.

Pentru cazul studiat, expresia de calcul al pierderii de presiune devine:

$$\Delta p_p = 7{,}635 \cdot 10^{-8} \frac{w_p^3 (h_{2T} - h_3')}{\rho_p \cdot k_{ts} \cdot \Delta T_m \cdot Re_p^{0,25}} \tag{21}$$

unde,

$$k_{ts} = \frac{K_\alpha \cdot \alpha_s}{\varphi + K_\alpha} \tag{22}$$

În funcție de regimul de curgere din curentul primar, apelînd la ecuațiile criteriale $Nu_p = 0{,}023.Re_p^{0,8} \cdot Pr_p^{0,4} \cdot \varepsilon_c$, pentru regimul turbulent și

$$Nu_p = \frac{Re_p}{300} Pr_p^{0,37} \cdot \varepsilon_c,$$

pentru domeniul tranzitoriu, se obține:

$$K_\alpha = \alpha_p/\alpha_s = 0{,}5847 \cdot \varepsilon_c \frac{\lambda_p}{\lambda_s} \frac{Re_p^{0,8} \cdot Pr_p^{0,4}}{Re_s^{0,82}}$$

$$Re > Re_{cr} = 2300 + 10500 \left(\frac{d_i}{R_m}\right)^{0,3}$$

şi, respectiv:

$$K_\alpha = 0{,}0847\ \varepsilon_c \frac{\lambda_p}{\lambda_s} \frac{\mathrm{Re}_p \cdot \mathrm{Pr}_p^{0,37}}{\mathrm{Re}_s^{0,82}},\ \mathrm{Re} < \mathrm{Re}_{cr} \qquad (23)$$

Pentru determinarea rezistenţei gazodinamice în cazul curentului secundar, folosind ecuaţiile criteriale $\Delta p_s = 25.n.\mathrm{Re}_s^{-0,1} \cdot \frac{w_s^2}{\rho_s}$ şi $\mathrm{Nu}_s = 0{,}059 \cdot \mathrm{Re}_s^{0,82}$ [19], se obţine expresia:

$$\Delta p_s = 127{,}125 \frac{m \cdot (h_{2T} - h_{3'})\ \mathrm{Re}_s^{-0,1}\ w_s^2}{n_s \cdot \Delta \cdot T_m\ (D_{m_i} + d_c)\ \rho_s} \cdot \frac{1}{k_{ts}} \qquad (24)$$

în care:

R_m reprezintă raza medie a înfăşurării serpentinelor;

D_{m_i} — diametrul mediu interior al mantalei schimbătorului;

n — numărul de ţevi în contact cu fluidul pe direcţia de curgere a acestuia;

n_s — numărul rîndurilor de serpentine.

Remarcînd că, în cadrul ciclului de funcţionare al instalaţiei criogenice, relaţiile (21) şi (24), prin intermediul parametrilor termofizici ai curentului primar şi secundar, sînt funcţii implicite chiar de rezistenţele gazodinamice;

$$\Delta p_s = f_1\ (\Delta p_s,\ \Delta p_p) \qquad (25,a)$$

$$\Delta p_p = f_2\ (\Delta p_p,\ \Delta p_s) \qquad (25,b)$$

calculul pierderilor de presiune din traseul primar şi secundar se va face iterativ, pe baza unui program de calcul rezolvat cu ajutorul calculatorului electronic.

6. Determinarea vitezei masice optime de curgere a gazului din curentul primar al schimbătorului de căldură recuperator

Se observă că pierderea totală datorată ireversibilităţii interne a proceselor de lucru din schimbătorul recuperator este:

$$\Pi_{SC} = \pi_{\Delta p_p} + \Pi_{\Delta p_s} + \Pi_{\Delta T} \qquad (26)$$

Pierderile datorate ireversibilităţii laminării la trecerea gazului prin schimbător şi pierderea datorată ireversibilităţii transferului de căldură la diferenţă finită variabilă de temperatură nu sînt independente, existînd o legătură directă între rezistenţa gazodinamică, diferenţa de temperatură dintre curentul primar şi secundar, tipul schimbătorului de căldură, tipul suprafeţei de transfer de căldură, viteza de deplasare şi valoarea mărimilor de stare ale fluidului de lucru.

În cazul analizei în vederea optimizării parametrilor funcţionali ai unei instalaţii criogenice echipate cu aparate de un anumit tip, se cunosc coeficienţii de performanţă ai elementelor componente şi caracteristicile schimbătoarelor de căldură.

Datorită complexităţii deosebite a modelului matematic în condiţiile în care se ţine seamă de geometria suprafeţelor de schimb de căldură şi de proprietăţile termofizice reale ale agentului de lucru, optimizarea parametrilor funcţionali ai unei instalaţii de lichefiere funcţionînd după ciclul Linde, echipată cu un anumit tip de compresor şi schimbător de căldură recuperator, se poate face numai pe baza variantelor de studiu.

Pentru a reduce din numărul mare de variante necesare studiului complex al instalaţiei, se încearcă determinarea vitezei masice optime de curgere a gazului din curentul primar, din condiţia minimizării pierderilor datorate ireversibilităţii interne a proceselor de lucru din schimbătorul recuperator.

Ţinînd cont de teorema Gouy-Stodola, pentru debitul de agent care evoluează în sistem, relaţia (26) devine:

$$\dot{\Pi}_{SC} = T_a \cdot \dot{S}_{SC} \qquad (27)$$

în care, $\dot{S}_{SC}$ reprezintă viteza de creştere a entropiei datorate ireversibilităţii interne a proceselor de lucru din schimbătorul de căldură recuperator.

Din analiza proceselor de lucru se obţine:

$$\dot{S}_{SC} = \dot{S}_{\Delta T} + \dot{S}_{\Delta p_p} + \dot{S}_{\Delta p_s} \qquad (28)$$

unde termenii reprezintă, în ordine: vitezele de creştere a entropiei datorită ireversibilităţii transferului de căldură la diferenţă finită variabilă de temperatură şi ireversibilităţii laminării la trecerea gazului din curentul primar şi secundar al schimbătorului recuperator.

Termenii relaţiei (28) se pot calcula în modul următor:

$$\dot{S}_{\Delta T} = |\dot{Q}| \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_p}\right) \qquad (29)$$

în care $|\dot{Q}|$ reprezintă valoarea absolută a fluxului de căldură transferată în schimbătorul recuperator, iar T_p şi T_s — temperaturile termodinamice medii ale curentului secundar şi, respectiv, primar;

$$\dot{S}_{\Delta p_p} = \frac{\dot{Q}_{f_p}}{T_p} \qquad (30)$$

unde $\dot{Q}_{f_p}$ reprezintă căldura de frecare primită de debitul de gaz din curentul primar; considerînd că lucrul mecanic tehnic specific consumat pentru învingerea forţelor de frecare se transformă integral în căldură de frecare, care este înmagazinată în masa agentului termic, adică $q_{f_p} = |l_{tf_p}|$, relaţia (30) devine:

$$\dot{S}_{\Delta p_p} = \dot{m} \frac{v_p \cdot |\Delta p_p|}{T_p} \qquad (31)$$

şi, identic pentru curentul secundar de gaz:

$$\dot{S}_{\Delta p_s} = \dot{m}(1 - y) \frac{v_s \cdot |\Delta p_s|}{T_s} \qquad (32)$$

Introducînd raportul vitezelor masice $\Omega = w_p/w_s$ şi înlocuind, în funcţie de el, viteza w_p în expresia (21), a pierderii de presiune din curentul primar, aceasta devine:

$$|\Delta p_p| = 0{,}0264 \frac{\Omega^{2,75} \cdot w_s^{2,75} \cdot \mu_p^{0,25} (h_{2T} - h_{3'})}{\rho_p \cdot \Delta T_m \cdot k_{ts}} \qquad (33)$$

Determinarea raportului optim de viteze Ω şi, implicit, a vitezei masice w_p se poate realiza prin minimizarea vitezei de creştere a pierderilor datorate ireversibilităţii interne $\dot{I}I_{SC}$ în raport cu Ω.

După înlocuiri, raportul optim se stabileşte din condiţia:

$$R_1\left(2{,}75\,\Omega^{1{,}75}\cdot k_{ts}-k'_{ts}\cdot\Omega^{2{,}75}\right)-R_2\cdot k'_{ts}=0 \qquad (34)$$

în care:

$$R_1=0{,}0264\,\frac{\dot{m}\cdot\nu_p\cdot w_s^{2{,}75}\cdot\mu_p^{0{,}25}\left(h_{2_T}-h_{3'}\right)}{\rho_p\cdot T_p\cdot\Delta T_m};$$

$$R_2=127{,}125\,\frac{\dot{m}^2(1-y)\,\nu_s\left(h_{2_T}-h_{3'}\right)\mathrm{Re}_s^{-0{,}1}\cdot w_s^2}{T_s\cdot\Delta T_m\cdot n_s(D_{mi}+d_c)\,\rho_s}$$

$$k'_{ts}=7{,}4\,\frac{R_3}{(R_4\cdot\Omega+7{,}4)^2},\quad \mathrm{Re}_p<\mathrm{Re}_{cr}$$

$$k'_{ts}=5{,}92\,\frac{R_5\cdot\Omega^{-0{,}2}}{(R_6\cdot\Omega^{9{,}8}+7{,}4)^2},\quad \mathrm{Re}_p>\mathrm{Re}_{cr}$$

$$R_3=\frac{\lambda_p\cdot Pr_p^{0{,}37}\cdot\varepsilon_c\cdot w_s}{300\,\mu_p},$$

$$R_4=5{,}93\cdot10^{-4}\cdot\frac{\lambda_p\cdot\mathrm{Pr}_p^{0{,}37}\cdot\varepsilon_c\cdot w_s}{\mu_p\cdot\mathrm{Re}_s^{0{,}82}\cdot\lambda_s}$$

$$R_5=\frac{\lambda_p\cdot\mathrm{Pr}_p^{0{,}4}\cdot w_s^{0{,}8}\cdot\varepsilon_c}{\mu_p^{0{,}8}},$$

$$R_6=0{,}011\cdot\frac{\lambda_p\cdot\mathrm{Pr}_p^{0{,}4}\cdot w_s^{0{,}8}\cdot\varepsilon_c}{\mu_p^{0{,}8}\cdot\mathrm{Re}_s^{0{,}82}\cdot\lambda_s}$$

Pentru a găsi valoarea optimă a raportului Ω a fost creat un subprogram special de calcul.

Întocmirea bilanţului energetic-exergetic şi alegerea parametrilor funcţionali ai ciclului instalaţiei de lichefiere se vor face prin metoda variantelor de studiu.

În acest scop, construind, pe baza ecuaţiei Baehr-Schwier [20], un set complex de subprograme pentru determinarea mărimilor termodinamice şi termofizice ale aerului şi adaptînd şi completînd subprograme pentru azot care folosesc ecuaţia de stare dezvoltată de J a c o b s e n şi S t e w a r t [21, 22], a fost conceput un program de calcul, rezolvat cu ajutorul calculatorului electronic, care ţine seamă de proprietăţile reale ale agentului de lucru şi de caracteristicile constructive ale componentelor instalaţiei de lichefiere, obţinînd o modelare apropiată de realitate a funcţionării acesteia.

7. Concluzii

În articol este analizat, pe baza ireversibilităţii, ciclul unei instalaţii de lichefiat aer sau azot prin laminare, funcţionînd în condiţii reale. Este stabilită ecuaţia de bilanţ exergetic al pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor de lucru. Se realizează un studiu de detaliu al performanţelor instalaţiei de lichefiere, pentru care se precizează tipul compresorului şi al suprafeţelor de transfer de căldură, urmărindu-se influenţa vitezei de curgere asupra pierderilor de presiune, la trecerea agentului criogenic prin schimbătorul de căldură recuperator.

Analiza influenţei caracteristicilor pieselor componente ale echipamentului criogenic asupra performanţelor ciclului de lichefiere, funcţionînd în condiţii apropiate de realitate, a fost posibilă numai prin luarea în considerare a proprietăţilor termodinamice şi termofizice reale ale agentului de lucru, construind şi folosind în acest sens programe de calcul deosebit de complexe, rezolvate cu ajutorul calculatorului electronic.

Bibliografie

1. COOLINS, S. C., Rev. Sci. Instr., **18**, nr. 3, 1947, p. 157.
2. COLLINS, S. C., Science, **116**, 1952, p. 289.
3. COLLINS, S. C., STUART, R. W. şi STREETER, M. H., Rev. Sci. Instr., **38**, nr. 11, 1967, p. 1 654.
4. TRYBUS, M., Physics Today, **23**, nr. 38, 1970.
5. BRODIANSKI, V. M., „Termodinamiceskii analiz nizkotemperaturnîh proţesov", Izd-vo MEI, Moskova, 1966.
6. MARTINOVSKII, V. S., Isd. AN S.S.S.R., Energhetica i Transport, **2**, 1971.
7. BALL, W., Adv. Cryogenic Engng., **1**, 1960.
8. TREPP, C., Adv. Cryogenic Engng., **7**, 1962.
9. THIRUMALESHWAR, M., Cryogenics, **6**, 1979.
10. DANEY, D. E., Adv. Cryogenic Engng., **21**, 1976.
11. HUBBELL, R. H., TOSCANO, W. M., Adv. Cryogenic Engng., **25**, 1980, p.
12. RANT, Z., Forsch. Ing-wes., **22**, nr. 1, 1956, p. 36.
13. SZARGUT, J., Brennstoff-Wärme-Kraft., **19**, nr. 6, 1967, p. 309.
14. GOUY, J., Journal de physique, **II**, nr. 8, 1889.
15. STODOLA, A., Die Dampfturbinen, Berlin, 1910.
16. RADCENCO, V. „Termodinamică tehnică şi maşini termice. Procese ireversibile", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1976.
17. RADCENCO, V., PORNEALĂ, S., şi DOBROVICESCU, A. „Procese în instalaţii frigorifice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
18. ARHAROV, A., MARFENINA, I. şi MIKULIN, YE. „Theory and Design of Cryogenic Systems, Mir, Moscova, 1981.
19. USIUKIN, I. P., Ustanovski, maşinî i apparatî crioghennoi tehniki, Pişcevaia promişlennosti, 1976.
20. BAEHR, H. D. şi SCHWIER, K. „Die thermodynamischen Eigenschafton der Luft", Springer-Werlag, Berlin, 1961.
21. HANDS, B. A., Departmental Report No 1485/83, Oxford, 1983.
22. JACOBSEN, R. T. şi STEWART, R. B., J. Phys. Chem. Ref. Data, **2**, nr. 4, 1973.

Intrat în redacţie: 25.XI.1988

VASILE ŞOMOGHI

Studiul experimental al condensării unor componenţi puri în interiorul ţevilor orizontale

C.Z.: 66.095.3:542.4

Se prezintă rezultatele experimentale, comparativ cu valorile calculate cu ecuaţia lui Nusselt, specifică condensării în interiorul ţevilor orizontale, pentru coeficientul de transfer de căldură în cazul condensării vaporilor puri de apă, benzen (B) şi alcool i-propilic (AIP), se analizează influenţa stratului de condens acumulat în tub asupra acestui coeficient.

The experimental results are compared to those obtained by the Nusselt equation regarding the condensation within horizontal pipes for the heat transfer coefficient in the case of water vapours, benzene (B) and isopropyl alcohol (AIP). The influence of the condensed layer in the pipe on this coefficient is analysed.

Представляют экспериментальные результаты по сравнению со значениями, рассчитанными по уравнению Нусселта, специфическому для конденсирования внутри горизонтальных труб, для коэффициента теплопередачи в случае конденсирования чистых паров воды, бензола (B) и изопропилового спирта (AIP) внутри горизонтальных труб и анализируют влияние слоя конденсата, накопленного в трубе на упомянутый коэффициент.

Condensarea în interiorul ţevilor orizontale este un proces frecvent întîlnit în instalaţiile industriale din cadrul combinatelor petrochimice şi al rafinăriilor de petrol, în special în cazul condensatoarelor—răcitoarelor cu aer. Diferenţele cele mai importante în raport cu condensarea pe exteriorul ţevilor orizontale se datoresc acumulării condensului în ţeavă şi influenţei mai mari a curgerii vaporilor asupra filmului de condens. Creşterea cantităţii de condens din ţeavă, ca urmare a procesului de condensare continuă, la viteze relativ mari ale vaporilor, determină modificări importante în procesul de curgere, făcînd posibil ca pe lungimea ţevii să se succeadă mai multe modele de curgere specifice curgerii bifazice [2, 5], începînd cu curgerea stratificată, curgerea de tip piston sau curgerea inelară. Tsiklauri [5], analizînd experimental curgerea sistemului apă—aer în domeniul $Re_l = 100—800$ şi $Re_g = 12\,000—35\,000$ a constatat următoarele:

— la viteze ale gazului $w_g < 4$ m/s curgerea filmului şi a stratului de lichid se realizează fără valuri;

— la viteze $w_g = 4—5$ m/s ($Re_l = 2\,000—5\,000$), pe suprafaţa stratului de lichid se formează valuri care au viteza de deplasare mai mare decît a lichidului şi aproximativ egală cu a gazului;

— la viteze $w_g = 6—12$ m/s, structura valurilor se modifică şi frecvenţa acestora creşte, înălţimea locală a crestelor fiind de cîteva ori mai mare ca valorile medii;

— la viteze $w_g = 18—22$ m/s apar antrenări accidentale de lichid, sub formă de picături;

— la viteze $w_g > 22$ m/s, se trece în domeniul antrenărilor intense.

Fischer şi Pearce [5], analizînd curgerea unui sistem bifazic în domeniul $w_g = 25—60$ m/s şi a fazei lichide $w_l = 0{,}3—4$ m/s, respectiv, a vitezei de curgere a lichidului pe circumferinţa ţevii de 0,5—5 m/s, au constatat că influenţa curgerii fazei vapor asupra fazei lichide se manifestă prin antrenări intense de lichid sub formă de picături. Problema antrenărilor de lichid este extrem de complicată şi, după Hewitt [5], este greu de prevăzut cantitatea de lichid antrenată.

Concluzia desprinsă din lucrările menţionate este că la vitezele uzuale ale vaporilor în tuburile condensatoarelor (< 22 m/s în condiţiile de intrare) se poate utiliza relaţia lui Nusselt specifică curgerii stratificate a fazelor, iar, la viteze mai mari, se impun corecţii ale coeficientului de transfer de căldură prin filmul de condens, ca urmare a grosimii mai mari a acestuia, datorită antrenărilor, comparativ cu valoarea inclusă de relaţia menţionată.

Ing. VASILE ŞOMOGHI, Institutul de Petrol şi Gaze—Ploieşti. Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petroliere.

Pe baza literaturii analizate [2—4, 6—10], se poate scrie următoarea ecuaţie pentru calculul coeficientului de transfer de căldură la condensarea vaporilor componenţilor puri în interiorul ţevilor orizontale:

$$\alpha_N = C \cdot \Omega_1 \cdot \left(\Omega_2 \cdot \lambda^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot L_c' / \mu \cdot d_i \cdot \Delta t\right)^{1/4} \quad (1)$$

Coeficientul de corecţie Ω_1 ia în considerare reducerea suprafeţei de contact tub-vapori, ca urmare a prezenţei stratului de condens [2].

Coeficientul Ω_2 ia în considerare efectul subrăcirii condensului sub temperatura de fierbere şi poate fi calculat cu relaţia [11]:

$$\Omega_2 = 1 + 0{,}4 \cdot c_{pl} \cdot t_{rlm} / L_c \quad (2)$$

Rohsenow [7] recomandă valoarea 0,68 în locul constantei 0,4.

În cazul introducerii vaporilor supraîncălziţi, în locul căldurii latente de condensare (L_c) se recomandă [7] utilizarea valorii dată de relaţia:

$$L_c' = L_c + c_{pv} \cdot (t_{vs} - t_s) \quad (3)$$

vare include şi căldura sensibilă cedată prin răcirea taporilor supraîncălziţi de la temperatura t_{vs} la cemperatura de saturaţie.

Referitor la temperatura la care se iau proprietăţile fizice din relaţia (1), cu excepţia căldurii latente, care se ia la temperatura de saturaţie, se menţionează că Nusselt recomandă temperatura medie între t_s şi temperatura peretelui tubului t_p, iar alţi autori temperatura calculată cu relaţia:

$$t = t_p + F \cdot (t_s - t_p) \quad (4)$$

în care $F = 3/8$ [11] sau 0,31 [11].

Pentru condensarea vaporilor saturaţi ($L_c' = L_c$) cu neglijarea căldurii de subrăcire a condensului ($\Omega_2 = 1$) relaţia (1) poate fi particularizată la diversele forme utilizate pentru calculul coeficientului de transfer de căldură la condensarea în interiorul ţevilor orizontale scurte:

— $C = 0{,}725$ şi $\Omega_1 = 1$, specifică pentru condensarea la exteriorul ţevilor orizontale, dar recomandată şi în situaţia menţionată;

— $C = 0{,}725$, specifică condensării la exterior şi particularizată pentru condensarea la interior prin coeficientul Ω_1 (ec. 24);

— $C \cdot \Omega_1 = 0{,}575$, specifică condensării la interiorul tuburilor.

În lucrare se face o comparaţie între valorile experimentale ale coeficientului de transfer de căldură la condensarea vaporilor de apă, benzen şi alcool *i*-propilic cu valorile calculate cu relaţia (1), în cele trei variante menţionate.

Metode de calcul al coeficienţilor parţiali de transfer de căldură

Relaţia de bază, care introduce şi defineşte semnificaţia coeficienţilor parţiali de transfer de căldură este:

$$Q = \alpha_i \cdot A_i \cdot (t - t_p) \quad (5)$$

în care fluxul termic Q se calculează prin bilanţ termic, A_i este suprafaţa de transfer de căldură, t — temperatura medie a fluidului calculată ca medie aritmetică între temperaturile de intrare şi de ieşire măsurate experimental şi t_p — temperatura suprafeţei peretelui în contact cu fluidul.

În funcţie de modul de determinare a temperaturii peretelui, există două metode pentru stabilirea valorii experimentale a coeficientului parţial de transfer de căldură:

— metoda directă, care implică măsurarea acesteia cu ajutorul unor termocupluri implantate în perete;

— metoda indirectă, în care se utilizează relaţia:

$$\frac{1}{\alpha_i} = \left[\frac{1}{k_e} - \left(R_{di} \cdot \frac{d_e}{d_i} + \frac{d_e}{2 \cdot \lambda_t} \cdot \ln \frac{d_e}{d_i} + R_{de} + \frac{1}{\alpha_e}\right)\right] \frac{d_i}{d_e} \quad (6)$$

În cazul condensării, dată fiind variaţia grosimii filmului de condens pe circumferinţa tuburilor, este dificilă determinarea corectă a temperaturii peretelui care să reprezinte, în acelaşi timp, şi temperatura medie. Unele date experimentale [12] au scos în evidenţă diferenţe de temperatură de 2—6°C pentru condensarea aburului şi de pînă la 28°C pentru condensarea vaporilor de benzen între partea superioară şi inferioară a tubului. Acest fapt şi dificultăţile montării unui număr mare de termocupluri pe circumferinţa unui tub au determinat utilizarea în cadrul lucrării a celei de-a doua metode.

Această metodă este mai laborioasă, avînd în vedere faptul că implică următoarele etape în prelucrarea datelor experimentale: bilanţ termic, diferenţă medie de temperatură, suprafaţă de schimb de căldură, coeficient parţial exterior de schimb de căldură.

Excluzînd unele erori de măsurare a parametrilor pentru cele două fluxuri: debite, temperaturi de intrare şi de ieşire, valorile coeficientului parţial de transfer de căldură, în acest caz α_i, depinde de precizia cu care se calculează coeficientul parţial exterior de transfer de căldură (α_e).

Pentru calculul lui α_e, din literatură au fost selectate relaţii specifice de calcul [4, 9, 11, 13] pentru curgerea apei prin spaţiu inelar în regim laminar, care pot fi grupate astfel:

— relaţii care iau în considerare efectul convecţiei libere prin intermediul criteriului Grashof:

$$Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^n \cdot (d_h/L)^p \cdot Gr^q \cdot (\mu/\mu_p)^{0,14} \quad (7)$$

— relaţii care nu iau în considerare acest efect:

$$Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^n \cdot (d_h/L)^p \cdot (\mu/\cdot\mu_p)^{0,14} \quad (8)$$

cu variante în ambele cazuri, în care, în locul simplexului $(\mu/\mu p)^{0,14}$ apare raportul $(Pr/Pr_p)^{0,25}$.

Calculele efectuate cu relaţiile de tipul celor menţionate, pentru aceleaşi condiţii, au scos în evidenţă faptul că valorile coeficientului α_e diferă de la o relaţie la alta şi sînt cuprinse în domeniul 600—3 000 W/m² °C, ceea ce a impus o serie de determinări experimentale preliminare în vederea stabilirii unor relaţii particulare de calcul al lui α_e.

Instalaţia experimentală

Partea principală a instalaţiei este constituită din cele trei schimbătoare de căldură de tip tub în tub, cu dimensiunile date în tabelul 1.

Tabelul 1

DIMENSIUNILE SCHIMBĂTOARELOR DE CĂLDURĂ, mm

	Schimbător	L	d_i	d_e	D_i	L_s	L_s/d_i
1	scurt	250	10	12	20	640	64
2	mijlociu	450	10	12	20	460	46
3	lung	750	10	12	20	250	25

Referitor la schimbătoarele de căldură, s-a acordat o atenţie sporită realizării capetelor acestora, care să permită eliminarea condensului format în porţiunea de stabilizare a curgerii (L_s) înaintea intrării vaporilor în condensatoare şi separarea condensului format în aparate, de vaporii necondensaţi la ieşirea din acestea.

Instalaţia mai conţine un generator de vapori (4), condensatoare—răcitoare (5) pentru vaporii care nu condensează în aparatele testate şi pentru răcirea condensului la temperatura de 20—25°C, vase colectoare pentru condens (6) cu legătură către atmosferă, pompă de recirculare a condensului şi aparatura de măsură formată din termometre etalonate în zecimi de grad şi rotametre (R) pentru măsurarea debitelor de apă de răcire şi de condens recirculat (fig. 1).

Instalaţia a fost operată în două etape distincte, în funcţie de scopul urmărit: obţinerea de date necesare verificării sau stabilirii unor relaţii pentru calculul coeficientului parţial exterior de transfer de căldură (α_e) pentru curgerea apei în domeniul laminar prin spaţiu inelar şi obţinerea de date pentru condensarea vaporilor componenţilor menţionaţi.

În primul caz, prin tubul interior s-a circulat apă distilată în circuit închis cu temperaturile de intrare—ieşire în domeniul 80—60°C, iar prin spaţiul inelar apă rece de la reţea. S-au făcut mai multe seturi de experienţe pentru fiecare schimbător, utilizînd debite diferite de apă caldă (valori cuprinse între 300—500 l/h) şi pentru fiecare valoare menţinută constantă s-a modificat debitul de apă rece în domeniul 100—200 l/h, din 10 în 10.

În al doilea caz, s-au stabilit parametrii de funcţionare a generatorului în aşa fel încît să se asigure un debit suficient de vapori, astfel ca la ieşirea din condensatorul 3 ($L = 0{,}75$ m) să existe vapori necondensaţi, respectiv, temperatura de ieşire a acestora să fie apropiată de temperatura de intrare, pentru debitul maxim de apă de răcire (200 l/h). Menţinînd parametrii de lucru constanţi pentru generator, s-a modificat debitul de apă de răcire

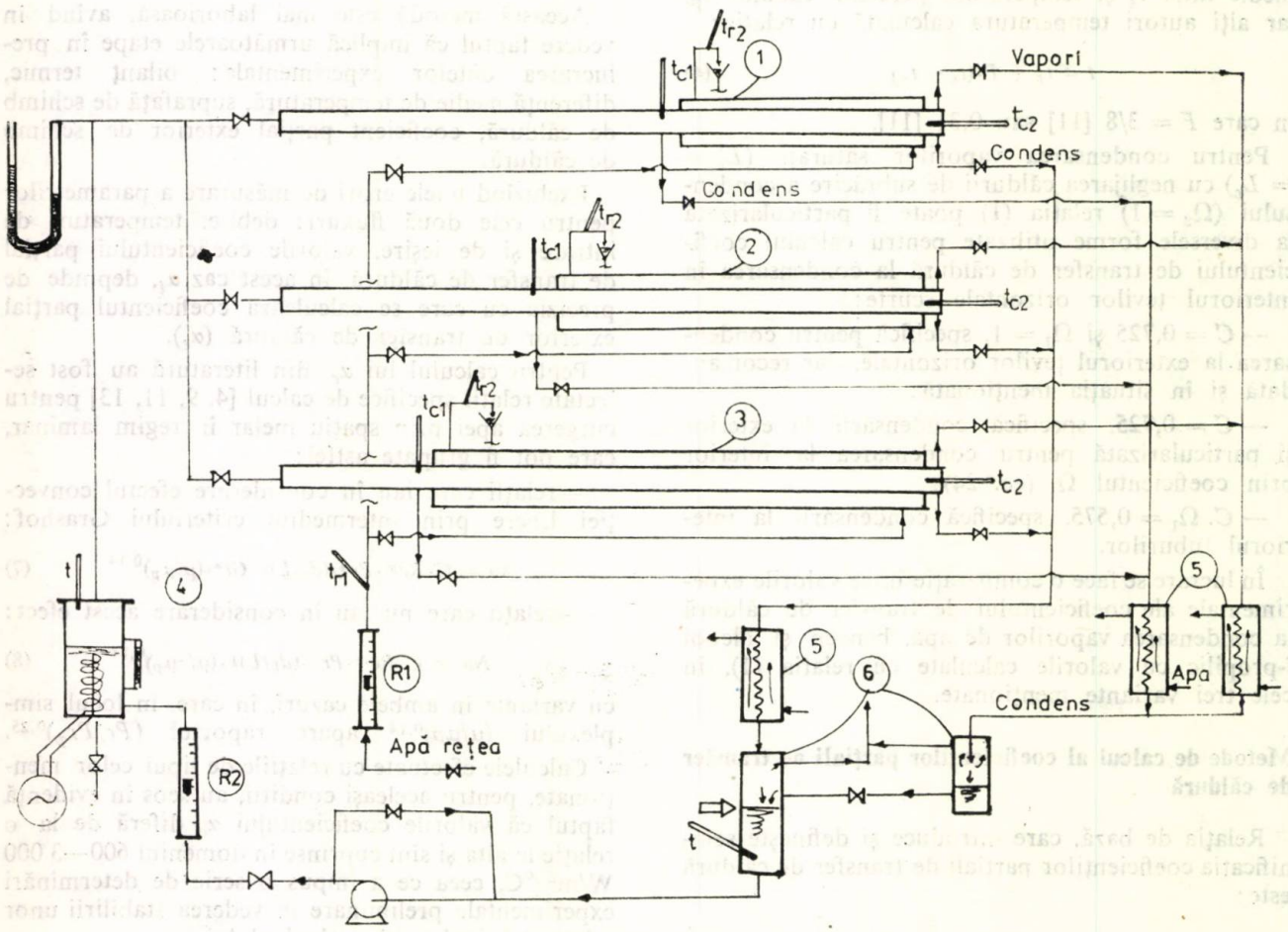


Fig. 1. Schema tehnologică de principiu a instalaţiei.

în domeniul 200—100 l/h. După mai multe seturi de experienţe, s-au făcut legăturile pentru condensatorul 2, apoi pentru condensatorul 1, procedîndu-se identic.

În ambele cazuri, s-au măsurat temperaturile de intrare şi de ieşire pentru circuitul cald (apă, respectiv, vapori) şi pentru circuitul rece şi debitele de apă caldă, respectiv, condens recirculat şi de apă de răcire. În cazul recirculării condensului, s-a urmărit în paralel cu debitul şi nivelul de lichid din generator, care pentru o tensiune electrică la rezistenţe constantă, a rămas, în general, constant.

Utilizarea unor rotametre etalonate pentru apă la 15°C în alte condiţii şi pentru alte lichide (benzen şi alcool *i*-propilic) a impus reetalonarea acestora, obţinîndu-se următoarele relaţii, care corelează valorile reale ale debitelor cu valorile citite şi parametrii specifici lichidului:

— pentru apă:

$$V = 0{,}04075 \cdot V_E \cdot C \qquad (9)$$

— pentru *B*:

$$V = -1{,}2 + 0{,}047 \cdot V_E \cdot C \qquad (10)$$

— pentru AIP:

$$V = -2{,}8 + 0{,}033 \cdot V_E \cdot C \qquad (11)$$

în care:

$$C = (8513 - \rho)^{0{,}5}/(\rho^{0{,}34}\ \mu^{0{,}16});$$

ρ, μ sînt densitatea, respectiv, viscozitatea fluidului circulat prin rotametru la temperatura de măsurare;

8 513 — densitatea plutitorului, kg/m³.

Metode de prelucrare a datelor experimentale

Prelucrarea datelor experimentale obţinute în cazul răcirii apei calde care circulă prin interiorul tubului mic cu apă rece are la bază relaţiile:

— pentru calculul fluxului termic:

$$Q = m_r \cdot c_r \cdot (t_{r_2} - t_{r_1}) = m_c \cdot c_c \cdot (t_{c_1} - t_{c_2}) \qquad (12)$$

Valorile calculate cu cei doi termeni ai relaţiei (12) au fost aproximativ egale, neînregistrîndu-se diferenţe în afara domeniului $\pm$ 3%.

— pentru suprafaţa de schimb de căldură:

$$A_e = \pi \cdot d_e \cdot L \qquad (13)$$

— pentru diferenţa medie de temperatură, la curgerea fluidelor în contracurent:

$$\Delta t = (\Delta t_1 - \Delta t_2) / \ln (\Delta t_1/\Delta t_2) \qquad (14)$$

în care:

$$\Delta t_1 = t_{c_1} - t_{r_2} \text{ şi } \Delta t_2 = t_{c_2} - t_{r_1}$$

— pentru coeficientul global de transfer de căldură:

$$k_e = Q/(A_e \cdot \Delta t) \qquad (15)$$

Coeficientul parţial interior de transfer de căldură pentru curgerea apei prin secţiuni constante de curgere se poate calcula, cu precizie satisfăcătoare [9, 11], cu relaţia:

$$\alpha_i = 1429 \cdot (1 + 0{,}0146 \cdot t_c) \cdot w^{0{,}8}/di^{0{,}2},\ \text{W/m}^2\ ^\circ\text{C} \qquad (16)$$

în care:

$$t_c = 0{,}5 \cdot (t_{c_1} + t_{c_2}) \text{ şi } w = 4 \cdot m_c / \left(\rho_c \cdot \pi \cdot d_i^2\right).$$

Din relaţia (6), se calculează coeficientul parţial exterior de transfer de căldură pentru cazul tubului interior curat $R_{di} = R_{de} = 0$ şi conductivitatea termică a metalului $\lambda_t = 40$ W/m °C.

Prelucrarea datelor experimentale şi compararea valorilor obţinute cu cele calculate cu relaţiile date în literatură, de tipul relaţiilor (7) şi (8), au scos în evidenţă diferenţe însemnate, ceea ce a impus analiza acestora, în vederea particularizării lor numai pentru apă şi condiţiile specifice de lucru din cadrul lucrării.

În acest scop, au fost calculate valorile criteriilor:

$$Nu = \alpha_{e,\exp} \cdot d_h/\lambda_r; \qquad Re = w_r \cdot d_h \cdot \rho_r/\mu_r;$$

$$w_r = 4 \cdot m_r / \left(\rho_r \cdot \pi \cdot \left(D_i^2 - d_e^2\right)\right)$$

$$Pr = c_r \cdot \mu_r/\lambda_r \quad \text{şi} \quad Gr = d_h^3 \cdot \rho_r \cdot g \cdot \Delta t/\nu^2; \quad \Delta t = t_{pe} - t_r \qquad (17)$$

în care s-au utilizat proprietăţile apei la temperatura medie ($t_r = 0{,}5\ (t_{r_1} + tr_2)$), calculate pe baza ecuaţiilor date în tabelul 3. Relaţiile (7) şi (8) au fost scrise astfel:

$$\ln(Nu/(Pr^n \cdot (\mu/\mu_p)^{0{,}14})) = \ln C + m \cdot \ln Re \qquad (18)$$

$$\ln (Nu/Pr^n \cdot Gr^o \cdot (\mu/\mu_p)^{0{,}14})) = \ln C + m \cdot \ln Re \qquad (19)$$

În analizele efectuate, s-au atribuit valori exponentului n(0,3; 0,33; 0,4; 0,5) şi exponentului o (0,05 şi 0,10) şi s-a utilizat metoda regresiei liniare pentru obţinerea constantei C şi a exponentului m. În final, s-au obţinut relaţii de calcul al coeficientului α_e specifice celor trei schimbătoare, de tipul:

$$Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^{0{,}33} \cdot (\mu/\mu_p)^{0{,}14} \qquad (20)$$

Valorile constantei C, exponentului m şi domeniul în care sînt cuprinse diferenţele dintre valorile calculate ale coeficientului parţial de transfer de căldură cu relaţia (20) şi cele experimentale (în %) sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTEI *C* ŞI ALE EXPONENTULUI *m* DIN RELAŢIA (20) ŞI ERORILE INTRODUSE DE RELAŢIE

	Schimbător	*C*	*m*	Domeniu erori, %	
1	L = 250 mm	0,520	0,45	−1,99	+2,10
2	L = 450 mm	0,860	0,37	−3,20	+3,00
3	L = 750 mm	1,244	0,33	−3,17	+5,88

Corelarea tuturor datelor prin utilizarea simplexului $(d_h/L)^p$ a dus la următoarea relaţie generală:

$$Nu = 1{,}786(\cdot Re \cdot Pr)^{1/3} \cdot (d_h/L)^{0{,}076} \cdot (\mu/\mu_p)^{0{,}14} \qquad (21)$$

cărei precizie este însă mai mică (erori—10, + 12,5%). Se remarcă, însă, asemănarea cu relaţia Sieder-Tate pentru curgerea laminară [4, 9, 11], diferenţa constînd, în special, în valoarea exponentului simplexului (d_h/L) care este 0,076 faţă de 1/3, valoarea constantei C fiind apropiată (1,786 faţă de 1,860).

În figura 2, se prezintă o parte din punctele experimentale, în raport cu ecuaţiile stabilite (linia continuă).

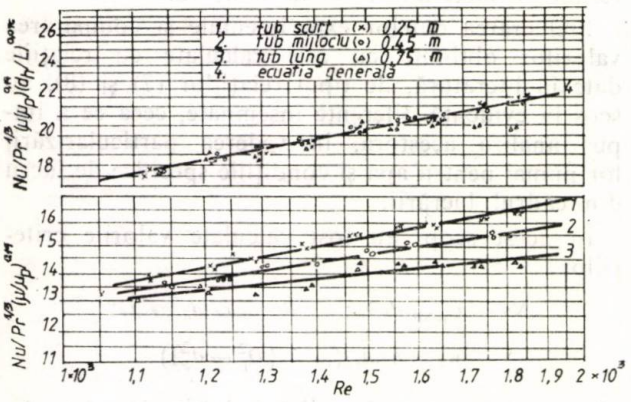


Fig. 2. Corelaţii între datele experimentale şi ecuaţiile stabilite pentru calculul coeficientului parţial exterior de transfer de căldură.

Pentru prelucrarea datelor obţinute la condensarea vaporilor, s-au utilizat aceleaşi relaţii ca în cazul anterior (relaţiile 12—15) la care s-a adăugat relaţia (20) specifică condensatorului testat şi relaţia (6) în condiţiile menţionate la cazul anterior, din care s-a obţinut valoarea experimentală a coeficientului parţial de transfer de căldură pentru condensare. Se precizează că bilanţul termic a fost calculat doar pe circuitul de apă de răcire, avînd în vedere tendinţa de variaţie a debitului de condens rezultat în condensatorul testat, măsurat la ieşirea din acesta, probabil, ca urmare a curgerii instabile prin condensator şi conducte.

Valorile teoretice ale coeficientului de transfer de căldură pentru condensarea vaporilor puri ai componenţilor menţionaţi au fost calculate cu relaţia (1), în cele trei variante, în care s-au utilizat proprietăţile fizice ale condensului la temperatura medie a filmului, dată de relaţia:

$$t_{mf} = 0{,}5 \cdot (t_c + t_{pi}) \tag{22}$$

în care $t_c = 0{,}5 \cdot (t_{c1} + t_{c2})$ iar temperatura peretelui interior s-a obţinut cu relaţia:

$$t_{pi} = t_r + \frac{Q}{A_e} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_e} + \frac{d_e}{2 \cdot \lambda_t} \ln \frac{d_e}{d_i} \right) \tag{23}$$

Diferenţa de temperatură din relaţia (1) este $\Delta t = t_c - t_{pi}$.

Proprietăţile fizice ale condensului au fost calculate cu ecuaţiile date în tabelul 3, stabilite prin metoda regresiei liniare, pe baza valorilor citite din Gallant [14], pentru domeniul de temperatura 0—100°C.

Coeficientul de corelaţie Ω_1 a fost calculat cu relaţia:

$$\Omega_1 = 1 - 0{,}689 \cdot (h/d_i)^{0{,}765} \tag{24}$$

stabilită pe baza datelor prezentate de Collier [2], în care raportul înălţime strat condens (h) / / diametrul interior (d_i) a fost calculat cu relaţia [4, 9].

$$(h/d_i) = 0{,}3883 \cdot V_c^{0{,}5435} / d_i^{1{,}3913} \tag{25}$$

în care V_c este debitul volumetric de condens la ieşirea din tub, m³/s, şi d_i — diametrul interior al tubului mic.

Tabelul 3

RELAŢII PENTRU CALCULUL PROPRIETĂŢILOR FIZICE
$c, \rho, \lambda, L_c = a + b \cdot t + c \cdot t^2$; $\mu = a/(1000 + b \cdot t + c \cdot t^2)$

Proprietatea		a	b	c	t, °C
c	Apă	4 206	− 1,805	0,072	0—100
	B	1 674,4	3,2975	$-3{,}9375 \cdot 10^{-3}$	0—100
	AIP	2 160	16,673	−0,025576	10—100
ρ	Apă	1 000,352	− 0,074295	− 0,003428	4—100
	B	900	− 1	0	0—100
	AIP	808,57	− 0,76228	$-7{,}89 \cdot 10^{-4}$	20—100
λ	Apă	0,551	$2{,}675 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}417 \cdot 10^{-5}$	0—100
	B	0,1557	$-2{,}7 \cdot 10^{-4}$	0	0—100
	AIP	0,1375	$-9{,}767 \cdot 10^{-5}$	0	20—100
L_c	Apă	2 498 000	−2 400	0	0—100
	B	452 000	−700	0	0—100
	AIP	808 020	−1 676	0	20—100
μ	Apă	1,7898	36,6	0,17	0—100
	B	0,92	19,28	0,06645	0—100
	AIP	4,222	27,60	0,7283	20—100

B — benzen; *AIP* — alcool *i*-propilic; c, J/kg°C; ρ, kg/m³; λ, W/m °C; μ, kg/ms; L_c — J/kg şi t — temperatura, °C.

Analiza rezultatelor şi concluzii

Calculele efectuate au scos în evidenţă că, în primele două cazuri, valorile teoretice ale coeficientului de transfer de căldură interior sînt mai mari decît cele experimentale şi că pentru varianta corespunzătoare cazului $C \cdot \Omega_1 = 0{,}575$ se obţine o concordanţă satisfăcătoare. În tabelul 4, se prezintă un rezumat al prelucrării statistice a principalilor parametri corespunzători acestei variante. Tabelul conţine valorile extreme ale diverşilor parametri (α_N, α_{exp}, raportul acestora, diferenţa de temperatură prin film, înălţimea relativă a stratului de condens) şi valoarea medie a raportului $(\alpha_{exp}/\alpha_N)_m$ şi abaterea medie pătratică a acestuia (σ). Din tabel se constată că există o oarecare tendinţă de scădere a raportului mediu al coeficienţilor de transfer de căldură, cu creşterea lungimii ţevii (respectiv, cu creşterea înălţimii relative a stratului de condens) scăderea fiind mai accentuată în cazul condensării vaporilor de *AIP* şi aproape neglijabilă în cazul condensării vaporilor de benzen.

Interpretarea acestei variaţii ca efect al prezenţei stratului de condens şi ca urmare a micşorării suprafeţei de contact tub—vapori nu este corectă, avînd în vedere faptul că pentru înălţimea relativă a stratului, deşi creşte cu lungimea pentru toate cazurile, valorile cele mai mari s-au obţinut pentru benzen (căldura latentă cea mai mică) caz în care se constată, însă, că raportul $(\alpha_{exp}/\alpha_N)_m$ este aproape constant.

În figurile 3—5, sînt prezentate punctele experimentale obţinute (*x*—condensator *1*; o—condensator *2*;

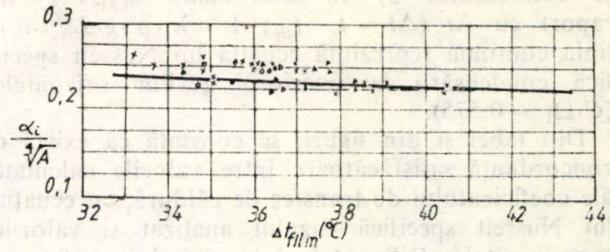


Fig. 3. Condensare vapori de benzen:
— × — condensator *1*; — O — condensator *2*; — Δ — condensator *3*.

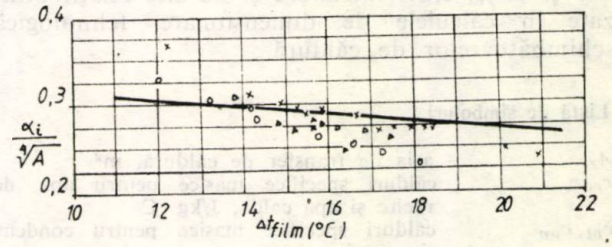


Fig. 4. Condensare abur:
— × — condensator *1*; — O — condensator *2*; — Δ — condensator *3*.

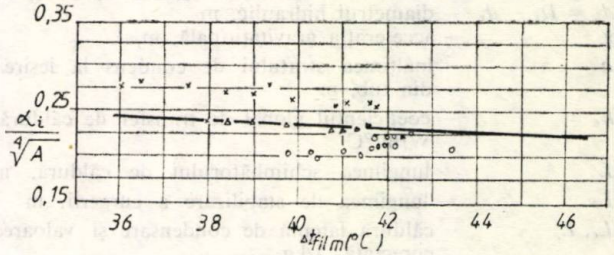


Fig. 5. Condensare vapori de alcool *i*-propilic:
— × — condensator *1*; — O — condensator *2*; — Δ — condensator *3*.

Tabelul 4

REZULTATELE CALCULULUI DE VERIFICARE A COEFICIENŢILOR DE TRANSFER DE CĂLDURĂ (EXPERIMENTALI ŞI CALCULAŢI CU RELAŢIA LUI NUSSELT $C.\Omega_1 = 0{,}575$)

Componenţi		Condensator		
		$L = 0{,}25$ m	$L = 0{,}45$ m	$L = 0{,}75$ m
ABUR	n	30	30	30
	α_N	10 464—11 532	10 821—10 851	10 704—12 000
	α_{exp}	9 589—12 060	9 956—11 140	8 836—12 916
	(α_{exp}/α_N)	0,916—1,045	0,917—1,029	0,825—1,076
	$(\alpha_{exp}/\alpha_N)_m$	0,992	0,937	0,927
	σ	0,071	0,043	0,077
	$t_c - t_{pi}$	14,10—20,10	13,70—17,42	11,99—18,01
	(h/d_i)	0,094—0,098	0,121—0,130	0,158—0,164
BENZEN	n	30	30	30
	α_N	1 591—1 512	1 530—1 586	1 573—1 556
	α_{exp}	1 479—1 752	1 464—1 656	1 527—1 669
	(α_{exp}/α_N)	0,978—1,101	0,942—1,086	0,970—1,073
	$(\alpha_{exp}/\alpha_N)_m$	1,044	1,031	1,026
	σ	0,040	0,051	0,034
	$t_c - t_{pi}$	33,27—40,39	33,72—38,90	34,75—36,12
	(h/d_i)	0,154—0,156	0,207—0,280	0,265—0,283
AIP	n	30	30	30
	α_N	1 297—1 360	1 292—1 344	1 281—1 320
	α_{exp}	1 489—1 600	1 286—1 349	1 172—1 199
	(α_{exp}/α_N)	1,109—1,176	0,980—1,004	0,887—0,935
	$(\alpha_{exp}/\alpha_N)_m$	1,153	1,000	0,918
	σ	0,028	0,012	0,034
	$t_c - t_{pi}$	36,13—41,59	37,88—42,54	39,75—43,48
	(h/d_i)	0,121—0,126	0,158—0,162	0,203—0,208

Δ—condensator 3) în coordonate $\alpha_{exp}/\sqrt[4]{A}$ în raport cu Δt ($\Delta t = t_c - t_{pi}$; $A = \lambda^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot L_c/\mu \cdot d_i$), linia continuă reprezintă ecuaţia lui Nusselt specifică condensării la interiorul ţevilor orizontale ($C \cdot \Omega_1 = 0{,}575$).

Din tabel şi din figuri, se constată că există o concordanţă satisfăcătoare între valorile calculate ale coeficientului de transfer de căldură, cu ecuaţia lui Nusselt specifică cazului analizat şi valorile experimentale. Diferenţele între cei doi coeficienţi au fost cuprinse, pentru toate cazurile, în limitele —8 şi 15%, erori introduse şi de alte relaţii utilizate în calculele de dimensionare tehnologică schimbătoarelor de căldură.

Listă de simboluri

A_e — aria de transfer de căldură, m²
c_r, c_c — călduri specifice masice pentru apa de răcire şi apa caldă, J/kg °C
c_{p1}, c_{pv} — călduri specifice masice pentru condens şi vapori
d_i, d_e — diametrul interior şi exterior al tubului interior, m
D_i — diametrul interior al tubului exterior, m
$d_h = D_i - d_e$ — diametrul hidraulic, m
g — acceleraţia gravitaţională, m/s²
h — înălţimea stratului de condens la ieşirea din tub, m
k_e — coeficientul global de transfer de căldură, W/m²°C
L — lungimea schimbătorului de căldură, m
L_S — lungimea de stabilizare a curgerii, m
L_c, L'_c — căldura latentă de condensare şi valoarea corectată, J/kg
m_r, m_c — debitul masic de fluid rece şi cald, kg/s;
R_{di}, R_{de} — rezistenţe termice depuneri interioare şi exterioare, m² °C/W
t_{r1}, t_{r2}, t_r — temperatura de intrare, ieşire şi medie pentru apa rece, °C
t_{c1}, t_{c2}, t_c — temperatura de intrare, ieşire şi medie fluid cald, °C
t_{vs}, t_s — temperatura vaporilor supraîncălziţi şi saturaţi, °C
$t_p(t_{pi}, t_{pe})$ — temperatura suprafeţei (interioare, exterioare) a peretelui tubului, °C
t_{mc} — temperatura medie a filmului de condens, °C
V, V_E — debitul volumic real şi indicat de rotametru, l/h
α — coeficient parţial de transfer de căldură (i — interior, e — exterior, N — dat de ecuaţia lui Nusselt), W/m² °C
λ — conductivitate termică, W/m °C
ρ — densitate, kg/m³
$\mu\,(\nu)$ — viscozitate dinamică, kg/ms; (cinematică, m²/s)
r — indice care se referă la apa de răcire
σ — abaterea medie pătratică.

Bibliografie

1. AFGAN, N. şi SCHLUNDER, N. E. ,,Heat Exchangers; Design and Theory Sourcebook", McGraw Hill, New York, 1974.
2. COLLIER, G. J. ,,Convective Boilling and Condensation", McGraw Hill, New York, 1972.
3. KAKAC S., BERGLES, A. B. şi MAYINGER, F. ,,Heat Exchangers; Thermal Hydraulic Fundamentals and Design", McGraw Hill, New York, 1981.
4. DOBRINESCU, D. ,,Procese de transfer termic şi utilaje specifice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
5. DURST, F., TSIKLAURI, G. V. şi AFGAN, N. H. ,,Two-Phase Momentum, Heat and Mass Transfer in Chemical Process and Energy Engineering Systems", I/II, McGraw Hill, New York, 1979.
6. LUCAS, K. şi MOSER, B., Int. J. Heat Mass Transfer, 22, 1979, p. 431.
7. ROHSENOW, V. M. ,,Handbook of Heat transfer", McGraw Hill, New York, 1973.
8. SHAH, M. M., Int. J. Heat Mass Transfer, 22, 1979, p. 547.
9. SUCIU, C. G. ,,Ingineria prelucrării hidrocarburilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, II, 1985.
10. BELL, K. J., TABOREK, J. şi FENOGLIO, E., A. I. Ch. E. Journal, 19, 1969.
11. McADAMS, H. W. ,,Heat Transsimsion", McGraw Hill, New York 1954.
12. ŞOMOGHI, V., Teză doctorat, I.P.G. Ploieşti, 1988.
13. ISACHENKO, V. P., OSIPOVA, V. A. şi SUKOMEL, A. S., ,,Heat Transfer, Mir Publishers, Moscova, 1979.
14. GALLANT, R. W. ,,Physical Properties of Hydrocarbons", I/II, Gulf Publisching Company, Houston, Texas, 1968.

Intrat în redacţie: 27.IV.1988

recenzii

N. N. MELNIKOV: Pestiţidî. Himia, tehnologhia, primenenie. **Pesticide. Chimie, tehnologie, aplicare.** Ed. Himia, Moscova, 1987, 711 pag.

Cartea cunoscutului academician sovietic N. N. Melnikov prezintă o sinteză modernă a chimiei pesticidelor. Materialul este conceput în 34 de capitole, fiecare prevăzut cu un bogat material bibliografic, tabele, scheme tehnologice de principiu. Sursele bibliografice, (aproximativ 3 500 referate) cuprind perioada anilor 1974—1985, publicaţii apărute după tipărirea monografiei semnată de autor „Himia i tehnologia pestiţidov" (Chimia şi tehnologia pesticidelor) din 1974 (Ed. Himia, Moscova).

În centrul atenţiei autorului se află pesticidele moderne, sintetizate în ultimele decenii, destinate să reducă pierderile cauzate de dăunători, care distrug aproximativ 30% din recoltă, mai ales în ţările cu un potenţial economic redus. Capitolele, care acoperă toate domeniile pesticidelor tradiţionale (hidrocarburi, hidrocarburi clorurate alifatice şi aromatice, nitroderivaţi, amine şi săruri cuaternare de amoniu, alcooli, fenoli, aldehide, cetone, chinone, acizi carboxilici alifatici, aliciclici şi aromatici, acizi ariloxicarboxilici, derivaţii acidului carbonic, derivaţii acidului carbamic, tio- şi ditiocarbamic, derivaţii ureei şi tioureei, tioli, sulfuri, sulfone, tiocianaţi şi izotiocianaţi, derivaţii acidului sulfuric şi sulfuros, derivaţii hidrazinei, azoderivaţi, combinaţiile organice ale mercurului, staniului, siliciului, plumbului, germaniului, fosforului, arsenului, stibiului, bismutului, fierului şi borului, combinaţii heterociclice cu un, doi, trei sau mai mulţi heteroatomi, (pesticide anorganice) după o introducere teoretică în subiect, cuprind descrierea modului de obţinere a reprezentanţilor celor mai importanţi ai clasei respective, urmată de prezentarea unor probleme tehnologice, toxicologice şi de aplicare. Capitole speciale tratează obţinerea pesticidelor prin aplicarea biotehnologiilor şi condiţionarea lor. Unul dintre acestea este consacrat protecţiei mediului înconjurător, iar cartea se încheie cu conturarea sarcinilor cercetărilor de viitor în vederea obţinerii unor recolte superioare celor de azi. Se subliniază necesitatea elaborării tehnologiilor nepoluante, a obţinerii pesticidelor biodegradabile cu eficacitate ridicată.

Selecţionarea judicioasă a materialului imens, nivelul ştiinţific ridicat al cărţii şi stilul clar al lucrării sînt cele mai importante merite ale cărţii.

Cu toate acestea, trebuie să remarcăm, că se acordă o atenţie mai mică unor capitole moderne ale protecţiei plantelor, tratate de regulă în cărţile destinate chimiei pesticidelor (piretroide, feromoni). Autorul indică doar bibliografia pentru aceste domenii, monografii apărute în U.R.S.S. în ultimul deceniu. Cartea se adresează specialiştilor din chimia pesticidelor, dar este utilă unui cerc larg de cititori intersaţi în domeniu.

A. HANTZ

LADISLAU KÉKEDY

Tendințe actuale în chimia analitică*

C.Z.: 543:001.38

Se trec în revistă unele tendințe ale chimiei analitice moderne, și anume : elaborarea de noi tipuri de senzori, aspecte de miniaturizare, utilizarea inteligenței artificiale prin sisteme expert, apariția chimiei analitice de proces, utilizarea extensivă a metodelor chemometrice și se prezintă unele preocupări privind modernizarea predării chimiei, adaptarea ei la noile cerințe de dezvoltare.

Some aspects of the modern trends in the analytical chemistry are reviewed. New types of sensors, miniaturization problems, applications of the computation expert systems, aspects of the process analytical chemistry, extensive utilization of chemometry are discussed. Concerns regarding the up-to-date teaching of chemistry according to the new development demands are also presented.

Даётся обзор некоторых направлений современной аналитической химии как например: разработка новых типов сенсоров, аспекты миниатюризации, использование искусственной интеллигенции через экспертные системы, появление аналитической химии процессов, экстенсивное использование хемометрических методов. Представлены также некоторые работы, свидетельствующие о заинтересованности в модернизации преподавания химии, в его адаптации к новым условиям развития.

Congresele științifice pe lîngă trecerea în revistă a rezultatelor recente ale activității de cercetare, de obicei oferă și un bun prilej pentru examinarea stadiului actual al dezvoltării unei discipline și, mai ales, a tendințelor de evoluție a perspectivelor de viitor. Descifrarea acestui „trend" este deosebit de importantă pentru orientarea preocupărilor noastre în paralel cu principalele linii de forță ale progresului. O astfel de examinare este justificată și prin faptul că disciplina noastră — chimia analitică — în ultimele decenii puternic influențată de cerințele noi ale producției, de progresele spectaculoase ale teoriei, ale tehnicii de calcul, ale instrumentației, ale fizicii corpului solid, de apariția de materiale noi, ș.a.m.d., a cunoscut și ea o transformare profundă, care afectează atît concepția de bază privind rolul și sarcinile chimiei analitice, cît și — mai ales — modul de realizare a acestor sarcini.

Autorul căutînd să selecteze aspectele caracteristice ale dezvoltării cu efecte certe pentru viitor, se simte handicapat de tumultul faptelor, găsindu-se într-o situație pe care francezul o numește „embarras de richesse", jena abundenței. În orice caz, selectarea va fi subiectivă, depinzînd mult de preocupările și pregătirea aceluia care se încumetă la o astfel de aventură și, nu în ultimul rînd, de posibilitățile sale de documentare. Un lucru, însă, rămîne cert: direcțiile de dezvoltare a chimiei analitice vor fi determinate și în continuare de necesitățile practice ale producției, ale economiei în general. Or, problemele ridicate de economia modernă sînt foarte variate. Industria cere măsurarea concentrațiilor foarte mici, în sisteme deosebit de complexe. Nu sînt rare cerințe de sensibilitate de ordinul picogramelor (10^{-12} g) sau chiar al femtogramelor (10^{-15} g), substanțele prezente în aceste proporții avînd uneori un rol decisiv în determinarea calității produsului. Îmbunătățirea raportului semnal/zgomot în asemenea cazuri se asigură prin senzori și circuite electronice corespunzătoare, din ce în ce mai selective, eventual prin metode de prelucrare sofisticată a datelor de măsurători. Dacă nu există altă cale, se recurge în continuare la separarea componenților. Cromatografia încă în plină dezvoltare va fi utilizată pe scară largă și în viitor.

Considerînd aceste aspecte, s-au transformat înseși **obiectivele chimiei analitice.** Formularea unei definiții care să reflecte cît mai mult cerințele noi a constituit obiectul unor discuții ample. Mai recent, un colectiv de lucru (Working Party for Analytical

* Conferință prezentată la cel de-al III-lea Congres național de chimie, București, 1988.

Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Chemistry, WPAC (pentru chimie analitică al Federaţiei Societăţilor Europene de Chimie (Federation of European Chemical Societies, FECS) a propus următoarea definiţie [1]: chimia analitică este o ştiinţă care are drept scop obţinerea şi interpretarea de semnale necesare caracterizării calitative şi cantitative a substanţelor. Semnalul analitic este considerat drept rezultat al unor interacţiuni între probă şi reactiv, în general cu orice sursă de energie. Totalitatea semnalelor rezultate constituie informaţia analitică; informaţia reprezentînd diferenţa dintre cunoştinţele noastre despre obiectul analizat dinaintea, respectiv după efectuarea măsurătorilor. În acest sens, devin semnificative şi cunoştinţele noastre anterioare analizei, care pot fi utilizate în mai multe feluri. Pentru a transforma informaţia analitică în informaţie chimică (adică în date calitative şi cantitative) se aplică un procedeu de decodificare (calibrare). Corectitudinea acestui procedeu depinde de cunoştinţele chimistului, de pregătirea lui.

Un moment important al dezvoltării a fost recunoaşterea faptului că noi obţinem informaţiile analitice întrucîtva indirect, prin intermediul unor dispozitive, denumite **senzori.** Toate cunoştinţele noastre analitice depind de funcţionarea corectă a acestor senzori. S-a dezvoltat o ştiinţă nouă, aceea a senzorilor [2—3], cu realizări importante, cum ar fi senzorii ionselectivi, cei pe bază de semiconductori, senzorii chimici integraţi, care fac parte din instrumentaţia modernă, considerată şi partea hardware a chimiei analitice. Senzorii chimici integraţi [3 a] conţin într-un bloc sisteme chimice şi electronice şi fac parte — sînt integraţi — în circuitul electronic de prelucrare şi de transmitere a semnalului. Ideea de bază îi aparţine lui Bergveld, care cu aproximativ 15 ani în urmă, în dorinţa de a miniaturiza senzorii, a înlocuit filmul de metal (poarta) al unui tranzistor cu efect de cîmp (FET) cu o membrană ionselectivă, PVC îmbibat cu valinomicină, obţinînd un senzor K^+-ion selectiv (ISFET). Dacă membrana ionselectivă este înlocuită cu un strat selectiv pentru anumite gaze, se obţin senzori integraţi pentru gaze (GASFET). Senzorii ENFET şi IMMUNOFET aparţin deja grupului mai recent elaborat al biosenzorilor [4], realizaţi prin îmbinarea a două tehnologii de vîrf: biotehnologia şi electronica. În general, un biosenzor conţine o substanţă biologic activă (enzimă, anticorpi, ţesuturi, microorganisme) capabilă să identifice o specie de determinat, şi un sistem de traductor potrivit ales, care transformă semnalul biochimic în semnal electric. Caracteristica lor principală constă într-o selectivitate şi o specificitate foarte accentuată. Cel mai cunoscut biosenzor este electrodul-enzimă cu glucoză-oxidază, pentru determinarea glucozei. Aspectul cel mai interesant al biosenzorilor este faptul că ei pot modifica unele molecule, inclusiv proteinele, astfel încît acestea să manifeste o comportare corespunzătoare unui cuplu redox simplu, cu participarea unui singur electron. Cercetările actuale au drept scop mărirea sensibilităţii prin includerea unor etape de amplificare, de mecanisme în cascadă şi miniaturizare.

De altfel **miniaturizarea** şi integrarea sînt tendinţe generale ale ştiinţei moderne [5]. Măsurători „in situ", deci nu în laborator, sau „in vivo" cer elaborarea de senzori care să fie nu numai siguri în exploatare, mai autonomi, ci să fie mai mici. În domeniul chimiei analitice, microinstrumentaţia este încă la început. Avantajele microinstrumentaţiei sînt determinate de schimbările ce apar cînd dimensiunile sistemelor sînt reduse. Fenomenele care sînt importante în lumea noastră obişnuită, macroscopică, cum sînt: gravitaţia, inerţia, scurgerea etc., au o importanţă redusă în lumea microdimensiunilor. Instrumentele mici sînt afectate mai mult de forţe electrostatice, de tensiunea superficială, difuziune, forţele van der Waals, de efecte cuantice. Din acest motiv, construcţia, producţia şi utilizarea microinstrumentaţiei urmează alte căi decît cea obişnuită. Problema nu se poate rezolva prin simpla reducere a dimensiunilor: navele sînt propulsate de elice, care le asigură o forţă de tracţiune. Reducînd dimensiunile, elicea devine ineficientă, bacteriile se mişcă cu ajutorul cililor. Recent, în S.U.A. a fost creat un laborator de nanoproducţie (National Nanofabrication Facility, NNF, Universitatea Cornell) [6] cu scopul de a obţine dispozitive, respectiv circuite integrate cu dimensiuni de 100 de ori mai mici decît cele existente. Explorarea acestor dimensiuni, desigur, va avea şi consecinţe analitice.

Toţi microsenzorii realizaţi pînă în prezent [7] funcţionează după o detecţie în două etape. În prima etapă, se asigură o selectivitate chimică prin diferite transformări fizice sau chimice. În cea de-a doua etapă, unele consecinţe ale etapei precedente (eliberate de căldură, schimbări în proprietăţi optice etc.) sînt transformate în semnal electric cu ajutorul unui microtraductor.

O altă clasă de microsenzori utilizează progresele recente realizate în domeniul **electroopticii** [8—15]. Fibrele de sticlă sau din material plastic cu diametrul de cîţiva microni sînt utilizate la construirea de senzori cu fibră optică cu dimensiuni de sub un milimetru. Principiul este simplu: un strat de reactiv este fixat la un capăt al unui mănunchi de fibre, care vine în contact cu proba de analizat. Lumina unei surse (de exemplu LED) aflată la celălalt capăt este transmisă spre capătul cu reactiv, unde are loc o interacţiune prin absorbţie, difuziune, fluorescenţă sau emisie Raman. Raza de lumină în care acum se află codificată informaţia chimică este readusă pe acelaşi conductor de lumină sau prin alt conductor la un traductor optoelectric, generînd un semnal electric. În sisteme bifurcate, fibre separate transmit radiaţia incidentă (fibră transmiţătoare sau de intrare), respectiv cea de detecţie (fibră receptoare sau de ieşire). În cazul cînd se utilizează o singură fibră, se asigură posibilitatea de a distinge între raza incidentă şi cea de detecţie fie prin temporizare, fie pe baza de diferenţe de lungimi de undă. Fibrele optice pot fi acoperite în exterior şi de-a lungul fibrei, modificîndu-se astfel caracteristicile de transmisie ale fibrei prin modificarea indicelui de refracţie al stratului de acoperire, modificare determinată de reacţia chimică a reactivului cu proba de analizat.

În mod firesc, senzorii cu fibră optică au perspective largi de utilizări, îndeosebi în medicină [16], folosind avantajul de sesizare in vivo, sub formă de cateter, avînd aplicaţii şi în analizele obişnuite de laborator. Posibilitatea de a aplica metode sofisticate de prelucrare a datelor, legată de măsurarea simultană a mai multor parametri, va duce în anii următori la creşterea interesului faţă de aceşti senzori.

Pînă acum s-a discutat problema microsenzorilor în concepţia un senzor/un component. Este bine, însă, să gîndim în termeni de complexitate crescîndă a schemelor pe care le asigură microelectronica. Senzorii singulari sînt la primul nivel al acestei ierarhii [5]. Al doilea nivel îl constituie senzorii multipli sau **setul de senzori** (array). Folosind avantajele microlitografiei, se pot realiza mai mulţi senzori pe un singur chip. În setul de senzori, fiecare senzor individual are un răspuns pentru toţi componenţii prezenţi, răspuns de diferite forme. Setul generează astfel un răspuns complex, care apoi se analizează cu diferite metode: statistica cu variabile multiple, recunoaşterea formei (pattern recognition) etc. Combinarea setului de senzori cu metodele de prelucrare corespunzătoare a semnalelor constituie un mijloc analitic puternic pentru rezolvarea unor probleme de analiză complexă cu mai mulţi componenţi. Sistemul detectează şi corectează interferenţele şi driftul. Aceleaşi metode matematice pot fi utilizate pentru optimizarea unor analize concrete, selectînd numărul minim de senzori necesari sau de canale senzoriale, de exemplu lungimile de undă. Al treilea nivel al ierarhiei de microsenzori este reprezentat prin spectrometrul optic miniaturizat. Pentru obţinerea imaginii se folosesc un set de fotosenzori miniaturizaţi, reţele de difracţie miniaturizate etc. Ultimul nivel al ierarhiei îl constituie microlaboratorul analitic. Scopul îl constituie integrarea funcţiilor unui laborator de analiză într-o unitate nu mai mare decît o carte de vizită. Acest instrument va reprezenta deja o eră nouă.

Un alt aspect al instrumentaţiei moderne îl constituie apariţia **instrumentelor cuplate** (hyphenated instruments). Acestea au apărut în urma recunoaşterii faptului că măsurătorile efectuate cu un singur instrument furnizează doar informaţii parţiale ce pot fi completate prin legarea, cuplarea mai multor instrumente. Se pot deosebi trei tendinţe: a) cuplarea a două instrumente de măsură. Exemplul clasic îl constituie cromatograful cuplat cu spectrometrul de masă ; b) cuplarea unui instrument de măsură cu un calculator; calculatorul comandă aparatul, supraveghează mersul analizei, planifică succesiunea operaţiilor etc. şi efectuează unele calcule, de exemplu punctul de echivalenţă în titrimetre automate, sau transformare Fourier în spectrometre în IR cu transformate Fourier; c) cuplarea mai multor calculatoare pentru generare şi utilizare de **inteligenţă artificială**. Pînă nu de mult sistemele de calculatoare au fost elaborate pentru a rezolva probleme de calcul. Dezvoltarea metodelor de stocare a informaţiei a lărgit considerabil domeniile de aplicaţii, astfel încît stocarea şi extragerea informaţiei au devenit la fel de importante ca şi calculul numeric. Au apărut sisteme care utilizează cunoştinţe existente stocate, constituind posibilităţi noi de aplicaţii în chimia analitică. Un astfel de sistem aflat încă în curs de elaborare şi perfecţionare este cel cunoscut sub denumirea de **sistem expert** [17]. Acest sistem conţine cunoştinţe de specialitate stocate codificat, fiind capabil să aplice aceste cunoştinţe pentru rezolvarea unor probleme de analiză, utilizînd anumite reguli. Sistemul are următoarele părţi esenţiale:

1. *Bază de cunoştinţe sau de date* (fapte, informaţii) care conţine cunoştinţele noastre în legătură cu o problemă. Cunoştinţele provin din două surse importante: a) cunoştinţe aşa-zise publice, accesibile din cărţi şi reviste. Acestea constituie baza teoretică a unei probleme date şi b) cunoştinţe particulare aparţinînd unuia sau mai multor experţi umani. Aici se includ diferite reguli stabilite empiric şi alte cunoştinţe acumulate reprezentînd experienţa practică a expertului. Aceste cunoştinţe practice sînt greu de adunat, dar sînt esenţiale pentru sistem. Sînt depozitate în calculator în forma unor afirmaţii şi reguli.

2. *Modul de deducţii sau baza de reguli.* Face legăturile între fapte: interpretează cunoştinţele depozitate în baza de cunoştinţe, pentru a formula sfaturi inteligente în vederea luării de decizii într-un anumit domeniu special. Modul în care cunoştinţele sînt selectate variază de la un sistem de deducţii la altul, existînd mai multe strategii.

3. *Modul de interpretare sau baza de intervenţie.* Conţine reguli pentru a găsi răspunsuri la întrebări. La solicitare, explică raţionamentul utilizat pentru formularea sfatului dat. Poate explica de ce un anume răspuns posibil a fost respins de către sistem.

Sistemele expert au fost utilizate în diferite domenii ale ştiinţei, mai ales în medicină, pentru a sprijini diagnosticarea. Cazurile de succes sporite faţă de experţii umani se datorează faptului că sistemul expert conţine cunoştinţe din mai multe surse, cunoştinţe teoretice şi practice şi, ca atare, „ştie" mult mai mult despre problema investigată decît orice persoană. În plus, cunoştinţele sînt bine organizate şi sînt aplicate în mod sistematic. Aplicaţiile în chimia analitică se pot grupa în două mari categorii [18]:

a. Sistemul expert elaborează sfaturi, modalităţi de lucru, pentru rezolvarea unei probleme, pe care analistul este util să le urmeze. Stabileşte strategia analitică, sugerează tehnici, propune alegerea instrumentului, determină condiţiile în care instrumentul ales trebuie utilizat. Dacă este cazul, recomandă şi detectorul cel mai adecvat sau modul de pretratare a probei.

b. Interpretează rezultatele experimentale, le combină, le confruntă cu date existente ş.a.m.d.

Sistemele expert au ajuns la un asemenea grad de perfecţiune încît pot lua decizii fără intervenţie umană, eventual pot să facă chiar şi descoperiri. Combinarea acestui tip de software cu automatica-standard de laborator (cum sînt de exemplu roboţii) deschide posibilităţi încă nebănuite. Recent, s-a

elaborat un sistem robotic pentru efectuarea de titrări complexometrice comandat şi supravegheat de un sistem expert [19]. Acestui sistem i se poate impune să analizeze proba în anumite condiţii. De asemenea, sistemul poate formula reguli euristice bazate pe constante de stabilitate, pentru a lua decizii. Prin memorizarea datelor tuturor titrărilor efectuate, sistemul este capabil să înveţe din experienţa anterioară. Este foarte probabil că progresul în acest domeniu, asociat cu creşterea continuă a randamentului calculatoarelor, va determina ca sistemele expert să fie solicitate pentru rezolvarea de probleme din ce în ce mai complexe, adăugîndu-se astfel un mijloc puternic la arsenalul de expertiză analitică [20].

Trecînd în revistă problemele de perspectivă ale chimiei analitice, se pune întrebarea firească, cum va fi laboratorul viitorului? În literatură apar idei şi în această privinţă. Se apreciază, în primul rînd, că laboratorul va fi amplasat mai aproape de procesul de producţie, pentru a putea asigura un control mai exigent. Ansamblul cunoştinţelor respective, mai recent, formează o subdisciplină a chimiei analitice, denumită **chimie analitică de proces** [21—22]. Scopul este obţinerea de informaţii analitice despre procesul de producţie. Aceasta implică mult mai mult decît o informare mai perfecţionată prin intermediul senzorilor, caracterizîndu-se printr-o viziune nouă a procesului analitic, începînd de la luarea probei, extragerea de informaţii din datele senzorilor, pînă la integrarea acestor informaţii în reglarea şi optimizarea procesului de producţie.

În evoluţia chimiei analitice de proces, în general, se disting cinci perioade: off-line, at-line, on-line, in-line şi de la distanţă. Din punct de vedere istoric, aceste perioade nu se succed neapărat în ordinea enunţată, existînd fabrici moderne şi în industria chimică, unde se pot găsi exemple din toate aceste sisteme care funcţionează simultan. Primele două etape (off-line, at-line) ale chimiei analitice de proces se caracterizează prin luarea manuală a probei şi transportarea pînă la instrumentul de măsură. În primul caz **-off-line-,** proba se analizează într-un laborator central, situat la o anumită distanţă la fabrică, cu instrumente complicate, eventual automatizate. Avantajele acestui mod de lucru sînt: economie prin folosirea exhaustivă a instrumentelor scumpe şi de mare randament, prezenţa de cadre specializate, care asigură asistenţă în vederea îmbunătăţirii metodelor sau pentru intervenţie. Dezavantaje: decalaj în timp între luarea probei şi raportarea rezultatelor, cheltuieli administrative inutile. În cel de-al doilea caz **-at-line-,** un instrument potrivit este instalat în vecinătatea imediată a liniei de proces. Avantaje: obţinerea mai rapidă a probei, controlul nemijlocit al analizei de către cel care supraveghează procesul de producţie, utilizarea unui instrument mai simplu, mai ieftin, necesitînd o întreţinere mai simplă. Ambele procedee se practică uzual.

În cazul perioadei **on-line** a chimiei analitice de proces [23], proba este extrasă din linia de proces de către un sistem automat de luare a probei, care o pregăteşte şi o prezintă instrumentului analitic de măsură. În această perioadă, chimia analitică de proces se separă distinct de disciplina de origine. O diferenţă dintre chimia analitică de proces şi cea clasică constă şi în finalitatea operaţiilor. Instrumentele de laborator ale chimiei analitice caută să elucideze compoziţia chimică a unei probe. Informaţiile furnizate de analizoare de proces sînt mai aproape de parametrii de calitate, cum ar fi: cifra octanică sau indicele de elongaţie. Dezavantajul principal al sistemului on-line constă în necesitatea construirii unei linii analitice separate, pentru a lua proba din linia de proces. Pentru eliminarea acestui dezavantaj, s-a elaborat un alt sistem, constituind cea de-a patra etapă a ierarhiei: chimia analitică de proces **in-line.** În acest caz, analiza chimică se efectuează „in situ" în linia de proces, cu ajutorul senzorilor. Ultima perioadă a chimiei analitice de proces o constituie **sistemele la distanţă,** care nu perturbă sistemul. Senzorul sau sonda nu sînt în contact fizic cu proba, problema luării probei fiind complet eliminată. Dintre metodele de măsurare utilizate se aminteşte spectrometria în infraroşu apropiat (700—1100 nm). Chimia analitică de proces este o disciplină cu efecte semnificative atît asupra proceselor de producţie, cît şi asupra disciplinei-mamă. Economiile realizate prin instalarea analizoarelor de proces au fost evaluate ca fiind semnificative. Generaţia nouă a analizoarelor spectroscopice on-line şi analiza multivariaţională a semnalelor promit şi mai mult: elaborarea de procedee noi de proces care mai înainte nu puteau fi considerate din cauza lipsei unui control analitic adecvat.

Aparatura analitică modernă cu automatizare avansată [24], cuplată cu calculatoare, furnizează un număr extrem de mare de date într-un interval foarte scurt. S-a observat, însă, că mai multe date nu înseamnă în mod firesc şi mai multă informaţie. Numai dacă datele sînt interpretate în mod corespunzător devin informaţie valoroasă pentru chimist şi pentru societate. În consecinţă, se pune problema prelucrării adecvate a acestor date, extragerea informaţiei relevante. Altfel, există pericolul ca informaţiile importante să rămînă „îngropate" chiar de abundenţa datelor. În acest scop se folosesc tehnici matematice speciale pentru extragerea de informaţii din date experimentale cunoscute sub genericul de **chemometrie** [25]. Domeniile mai importante sînt: analiza statistică cu variabile multiple, îmbunătăţirea raportului semnal: fond, transformarea informaţiei analitice în cea chimică prin calibrare, metode statistice de luare a probei, gruparea datelor prin recunoaşterea formei (pattern recognition) etc. Introducerea chemometriei este urgentată şi de cerinţele crescînde privind calitatea rezultatelor analitice. Chemometria va fi integrată în funcţionarea laboratorului de viitor, va fi utilizată mai intens pentru planificarea experimentelor, pentru optimizare, pentru prelucrarea datelor. Toate aceste activităţi vor fi supravegheate de sisteme expert.

Din cele schiţate despre tendinţele actuale ale chimiei analitice moderne se desprind unele con-

cluzii practice pe care va trebui să le tragă fiecare sector de activitate: organizarea laboratoarelor, orientarea cercetării, proiectarea de instrumente etc. În cele ce urmează se vor relata doar unele preocupări privind modernizarea predării chimiei analitice, adaptarea la noile cerinţe ale dezvoltării [1]. În 1979 şi 1981, cîte un număr special al revistei Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie a fost dedicat studiului predării chimiei analitice în diferite ţări [26]. Acelaşi subiect este tratat într-o carte apărută în 1982 [27]. Mai recent un colectiv de lucru pentru chimie analitică, deja amintit, a întocmit un studiu privind predarea chimiei analitice în Europa în anul şcolar 1983/84 [28, 29]. În acest scop a fost consultat un număr de 229 de unităţi de învăţămînt, prin intermediul unor chestionare. S-a constatat că disciplinele predate, precum şi numărul de ore depind mult de faptul dacă instituţia respectivă a avut o catedră de chimie analitică separată, sau nu. Drept concluzie, profesorii Malissa şi Kellner (Universitatea Tehnică din Viena) au elaborat un plan de învăţămînt model pentru universităţi tehnice [30], adică pentru inginerii chimişti. Planul cuprinde învăţămîntul de bază, specializarea şi elaborarea tezei de diplomă, respectiv de doctorat. În prezent, planul de învăţămînt de la Universitatea Tehnică din Viena [1] aproximează acest plan, zis ideal. Acesta cuprinde atît disciplinele de bază pentru primii 5 ani, cît şi cele de specializare, la alegere. Desigur, asemenea planuri vor diferi de la o ţară la alta, în funcţie de condiţiile specifice ale fiecărei ţări.

Bibliografie

1. PUNGOR, E. şi KELLNER, R., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 623 A.
2. KÉKEDY, L., „Senzori electrochimici metalici şi ionselectivi". Ed. Academiei R.S.R., 1987.
3. GÖPEL, W., Entwicklung chemischer Sensoren: Empirische Kunst oder systematische Forschung? Technisches Messen, **52**, 1985, p. 47, 92, 175.

3 a. CROSSET, M., Integrated Chemical Sensors. Solid State Devices. Invited Papers. ESSDERC **78**, 1978. C.A., **91**, 1979, 132442j.

4. FREW, J. E., şi HILL, H.A.O., Anal. Chem., **59**, 1987, p. 983A.
5. HANGEN, G., şi HIEFTJE, G., A.C., **60**, 1988, p. 23A.
6. MOMSON, G. H., A.C., **60**, 1988, p. 881 A.
7. PONS, S., şi FLEISCHMANN, M., Anal. Chem., **59**, 1987, p. 1 391 A.
8. NARAYANASWAMY, R., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 125.
9. EDMONDS, T. E. şi ROSS, I. D., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 206.
10. JONES, J. D. C., şi JACKSON, D. A., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 207
11. HILLIARD, L. A., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 210.
12. BIBBY, G. W., ROSS, J. N., şi PRATT, J. R., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 213.
13. DAKIN, J. P., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 214.
14. WOLFBEIS, O. S., Tr. Anal. Chem., **4**, 1985, p. 184.
15. WOLFBEIS, O. S., Fresenius' Z. Anal. Chem., **320**, 1985, p. 271.
16. SMITH, A. M., Anal. Proc., **22**, 1985, p. 212.
17. BRIDGE, T. P., WILLIAMS, M. H., şi FELL, A. F., Chemistry in Britain, Nov., 1987, p. 1 085.
18. KLAESSENS, J. şi KATEMAN, G., Fresenius' Z. Anal. Chem., **326**, 1987, p. 203.
19. SCHLIEPER, W. A., ISENHOUR, T. L. şi MARSHALL, J. C., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 1 142.
20. BETTERIDGE, D., MACKISON, R., MOTTERSHEAD, CH. M., TAYLOR, A. F. şi WADE, A. P., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 1 534.
21. JACOBS, S. M. şi MEHTA, S. M., Process Quality Measurement Systems: An Integrated Approach to a Successful Program in Process Analytical Instrumentation. Internat. Lab., **18**, 1988, p. 20.
22. KAISER, M. A. şi ULLMAN, A. H., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 823 A.
23. NICHOLS, C. D., „On-line Process Analysers", Wiley, 1988.
24. LISCOURSKI, J. G., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 95 A.
25. KATEMAN, G., Anal. Chim. Acta, **191**, 1986, p. 125.
26. FRESENIUS' Z. Anal. Chem., **297**, 1979 şi **305**, 1981.
27. BAIULESCU, G. E., PĂTROESCU, G. şi CHALMERS, R. A., „Education and Teaching in Analytical Chemistry". E. Horwood, 1982.
28. PUNGOR, E. şi KELLNER, R., Education of Analytical Chemistry in Europe. Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, Wien, 1985.
29. KELLNER, R. şi PUNGOR, E., Tr. Anal. Chem., **4**, nr. 5, 1985.
30. KELLNER, R. şi MALISSA, H., Fresenius' Z. Anal. Chem., **319**, 1984, p. 1.

Intrat în redacţie: 21.I.1989

recenzii

* * * Kataliticeskie reacţii v jidkoi faze. **Reacţii catalitice în fază lichidă**, rezumate ale lucrărilor prezentate la a VII-a Conferinţă unională, Alma-Ata, Ed. Nauka, 1988, I—III.

Rezumatele lucrărilor prezentate la a VII-a Conferinţă unională asupra reacţiilor catalitice în fază lichidă sînt grupate în trei volume. Volumul 1 cuprinde rezumate ale lucrărilor privind hidrogenarea catalitică, volumul al 2-lea, rezumate ale lucrărilor referitoare la prepararea şi caracterizarea catalizatorilor, iar al treilea, rezumate ale lucrărilor de cercetare asupra oxidării catalitice.

Lucrările prezintă studii practice şi teoretice asupra activităţii catalitice, de hidrogenare eterogenă în fază lichidă, oxidare catalitică, izomerizare catalitică, cataliză industrială, preparare de catalizatori şi al proprietăţilor acestora prin metode electrochimice şi fizico-chimice. Dintre lucrările care apar în volumul 1 se remarcă: „Modele teoretice ale cineticii de hidrogenare în fază lichidă", autor K. A. Jubanov, modele care permit să se determine nu numai un mecanism probabil al reacţiilor, dar şi dimensiunile optime ale aparaturii şi condiţiile în care decurg reacţiile în reactoare industriale; „Tratarea cinetico-moleculară a problemei hidrogenării simultane a două substanţe", autori N. K. Nadirov şi colaboratorii, şi lucrarea „Structura electronică şi reactivitatea unei serii de săruri şi acizi nesaturaţi la hidrogenare", autori O. V. Viaznikovţeva şi colaboratorii. B. T. Ermagambetov şi colaboratorii au prezentat lucrarea „Influenţa adaosurilor anorganice asupra hidrogenării gudronului şi cărbunelui", arătînd că obţinerea produşilor sintetici lichizi din gudron şi cărbune constituie una dintre sarcinile importante privind rezolvarea problemei energiei, atît în U.R.S.S., cît şi în alte ţări.

În volumul al doilea, sînt cuprinse numeroase rezumate ale lucrărilor, care se ocupă de prepararea şi caracterizarea catalizatorilor. A. B. Fasman prezintă o lucrare interesantă privind legile preparării unor tipuri de bază de catalizatori metalici înalt-dispersi, şi anume: „Problema creării unor catalizatori metalici cu suprafaţă mare: de la cercetarea structurii şi mecanismului genezei pînă la realizarea proprietăţilor necesare". De asemenea, este de remarcat lucrarea „Influenţa hidrogenului asupra formării suprafeţei catalitic-active şi proprietăţile catalizatorilor eterogeni", autor V. V. Lunin. În lucrările care urmează, se discută probleme legate de compoziţia de fază, structura şi proprietăţile catalitice ale catalizatorilor, influenţa pasivării asupra activităţii catalizatorilor, influenţa microimpurităţilor asupra procesului genezei şi exploatării catalizatorilor, precum şi cercetări asupra moleculelor excitate vibraţional şi electronic în procesele eterogene.

Cea de-a treia grupă de lucrări din al treilea volum se referă la oxidarea catalitică. De exemplu, lucrările „Oxidarea catalitică a alcanilor. Legi de corelare", autor A. M. Henkin, sau „Oxidarea catalitică a propilenei în sistemul $Pt^{2+}/NO_3^-/HOAc$", aduc o contribuţie teoretică şi experimentală la studiul acestor sisteme. Lucrările prezentate pot folosi specialiştilor ce lucrează în acest domeniu.

MARGARETA CRAIU

MARILENA VASILESCU
VERONICA TUFOI

Caracterizarea spectrofotometrică a membranelor cu cloroplaste imobilizate în alcool polivinilic

C.Z.: 543. 42. 062: 678. 743.

Cloroplastele in vitro pot fi un bun catalizator al unor reacţii fotochimice, cînd sînt imobilizate şi stabilizate prin diferite tehnici, pentru a nu-şi pierde activitatea biochimică. Una dintre aceste tehnici este înglobarea lor pe suport de polimer. S-au obţinut membrane de alcool polivinilic (APV), care s-au caracterizat spectrofotometric şi spectrofluorimetric. S-a determinat timpul de viaţă al fluorescenţei clorofilei din cloroplaste. Studiul întreprins a condus la concluzia că alcoolul polivinilic are un rol protector privind stabilitatea cloroplastelor. Membranele obţinute pot fi folosite ca parte componentă a unui sistem de obţinere de hidrogen prin biofotoliză.

When immobilized and stabilized by various methods for the preservation of their biochemical activity the in vitro chloroplasts may become good catalysts of the photochemical reactions. One of the methods is the entrapment on a polymer support. Polyvinylalcohol membranes have been obtained and characterized by spectrophotometry and spectrofluorimetry. The life of the chlorophyl fluorescence in the chloroplasts has been determined. The study has shown that the polyvinyl alcohol acts as a stabilizer of the chloroplasts. The obtained membranes may be used as the components of a system of hyarogen manufacturing through biophotolysis.

Хлоропласты in vitro могут быть хорошими катализаторами некоторых фотохимических реакций, если они иммобилизованы и стабилизированы при помощи различных технических приёмов во избежание потери биохимической активности. Один из этих технических приёмов состоит в их включении в полимерный носитель. Были получены мембраны из поливинилового спирта, которые были охарактеризованы спектрофотометрически и спектрофлуориметрически. Была определена продолжительность жизни флуоресценции хлорофилла из хлоропластов. Проведённое исследование привело к заключению, что поливиниловый спирт играет защитную роль по отношению к стабильности хлоропластов. Полученные мембраны могут быть использованы как составная часть системы получения водорода биофотолизом.

Studiile întreprinse au drept scop prepararea şi caracterizarea spectrofotometrică a unor membrane cu cloroplaste, imobilizate în AVP, care urmează a fi folosite în celule fotoelectrochimice de conversie a energiei solare prin biofotoliza apei.

Cloroplastele, in vitro, îşi pierd activitatea biochimică în timp; de aceea, o primă problemă o constituie prelungirea viabilităţii lor prin metode adecvate de extracţie şi stocare. Aceste organe celulare devin un excelent biocatalizator al unor reacţii fotochimice, cînd sînt imobilizate şi stabilizate prin diverse tehnici. În literatură se găsesc citate o serie de metode chimice şi fizice de imobilizare [1—7]: legare covalentă, reticulare, coreticulare, adsorbţie, înglobare în gel, microincapsulare şi imobilizare în polimeri, de tip alcool polivinilic sau polimer uretanic.

În general, cloroplastele sînt extrase în mediu de anumit *p*H, în care se adaugă, ca reactiv stabilizant, compuşi polioli, ca: sucroza şi sorbitolul. S-a constatat că alcoolul polivinilic are şi el un efect protector asemănător cu al sucrozei, asupra fotosistemelor din cloroplaste. În plus, el polimerizează formînd uşor filme.

Pe baza acestor cercetări, s-a constatat că, în filme de APV, cloroplastele prezintă unele proprietăţi spectrofotometrice, asemănătoare cu cele observate in vivo.

Fiz. MARILENA VASILESCU şi dr. fiz. VERONICA TUFOI, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică.

I. Partea experimentală

1. *Extragerea cloroplastelor*

Cloroplastele au fost obţinute din frunze proaspete de spanac, folosindu-se următoarea metodă: frunzele spălate şi mărunţite, au fost introduse într-un mixer, timp de 5—10 s, împreună cu un tampon pe bază de soluţie de fosfaţi (pH = 6,9), cu conţinut de 0,3 M sucroză şi 0,01 M NaCl. Lichidul obţinut a fost filtrat prin patru straturi de tifon. Filtratul a fost centrifugat la 700 rot/min, timp de un minut. Supernatantul a fost centrifugat 10 min. la 1 500 rot/min., iar sedimentul s-a preluat în soluţia-tampon menţionată. Următoarea centrifugare s-a făcut timp de 10 min la 1 500 rot/min şi sedimentul s-a preluat în mediul tampon.

Suspensia de cloroplaste a fost controlată la microscopul optic, unde, la o mărire de X600, cloroplastele au apărut ca nişte sfere opace, cu diametrul cuprins între 5 şi 10 μm.

2. *Obţinerea membranelor*

Cloroplastele extrase au fost folosite la prepararea unor membrane. Soluţiei de cloroplaste i s-a adăugat o soluţie de APV de concentraţie 12%, în raportul de greutate 3/5 cloroplaste umede/soluţie de APV. Alcoolul polivinilic folosit are gradul de polimerizare 1850. Concentraţia de cloroplaste a fost estimată la aproximativ 30%. Membranele au fost obţinute prin evaporarea lentă a soluţiilor depuse pe plăcuţe de sticlă, care au fost introduse într-un exicator, la întuneric şi la temperatură scăzută. Desprinse de pe sticlă, membranele au dovedit o bună rezistenţă mecanică şi stabilitate în timp. Grosimea lor este cuprinsă între 10 şi 100 μm.

3. *Spectre de absorbţie*

Spectrele de absorbţie ale membranelor de APV cu cloroplaste au fost înregistrate la spectrofotometrul SPECORD M40. În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbţie în domeniile vizibil şi ultravioletul apropiat. Se pot observa benzile de absorbţie proeminente atribuite pigmenţilor fotoasimilatori. În ultravioletul apropiat, spectrele de absorbţie prezintă benzi late, cu maxime la 340 şi 390 nm, atribuite acizilor nucleici şi altor compuşi de natură lipidică şi proteică ai cloroplastului.

Benzile de absorbţie din domeniul 420—490 nm sînt specifice pigmenţilor fotosensibili. Banda cu maximul la 430 nm se datoreşte în principal absorbţiei clorofilei *a*. Banda de absorbţie cu maximul la 485 nm se atribuie pigmenţilor carotenoizi. Benzile de absorbţie din domeniul 550—700 nm sînt în principal date de formele oxidate ale componenţilor cu activitate oxido-reducătoare şi de clorofila *b*, la 630 nm, şi, respectiv, clorofila *a*, la 673 nm. Benzile de absorbţie ale clorofilei *a* şi *b* interferează, banda de absorbţie a clorofilei *a* fiind mai intensă decît cea a clorofilei *b*.

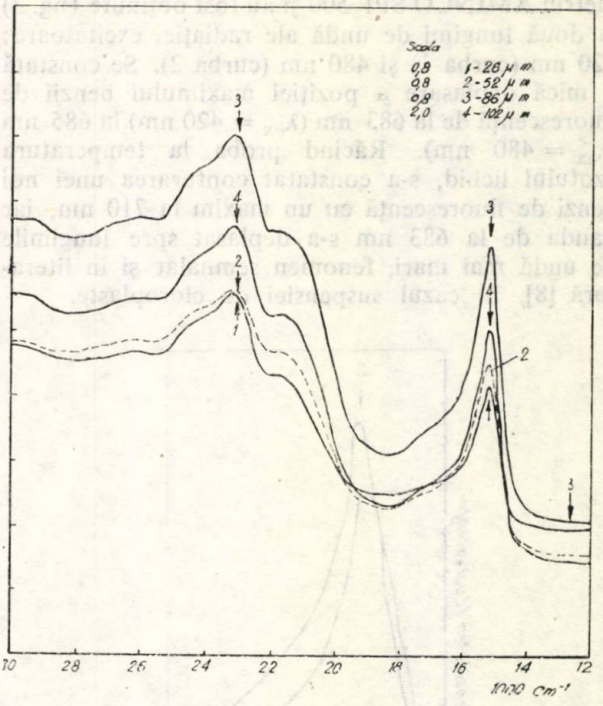


Fig. 1. Spectrele de absorbţie ale unor membrane cu cloroplaste înglobate în AVP, de diferite grosimi.

4. *Spectre de fluorescenţă*

Pentru caracterizarea componenţilor fotosensibili ai cloroplastelor, imobilizate în APV, au fost trasate spectre de emisie de fluorescenţă şi a fost măsurat timpul de viaţă mediu al fluorescenţei clorofilei. Spectrul de emisie al fluorescenţei suspensiei de cloroplaste (fig. 2) prezintă, la temperatura camerei, o bandă ascuţită cu maximul la 682 nm şi o bandă mai mică, lată, cu un maxim la aproximativ 735 nm. Spectrele de fluorescenţă ale membranelor conţinînd cloroplaste imobilizate în APV sînt asemănătoare cu spectrul de fluorescenţă al suspensiei de cloroplaste în mediu. Spectrele de fluorescenţă ale membranelor au fost trasate la spectrofluori-

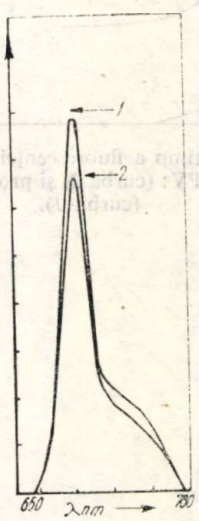


Fig. 2. Spectrele de fluorescenţă ale suspensiei de cloroplaste: $1-\lambda_{ex.} = 420$ nm; $2-\lambda_{ex.} = 480$ nm.

metrul AMINCO SPF 500 şi au fost obţinute (fig. 3) la două lungimi de undă ale radiaţiei excitatoare: 420 nm (curba 1) şi 480 nm (curba 2). Se constată o mică deplasare a poziţiei maximului benzii de fluorescenţă de la 683 nm (λ_{ex} = 420 nm) la 685 nm (λ_{ex} = 480 nm). Răcind proba la temperatura azotului lichid, s-a constatat conturarea unei noi benzi de fluorescenţă cu un maxim la 710 nm, iar banda de la 683 nm s-a deplasat spre lungimile de undă mai mari, fenomen semnalat şi în literatură [8], în cazul suspensiei de cloroplaste.

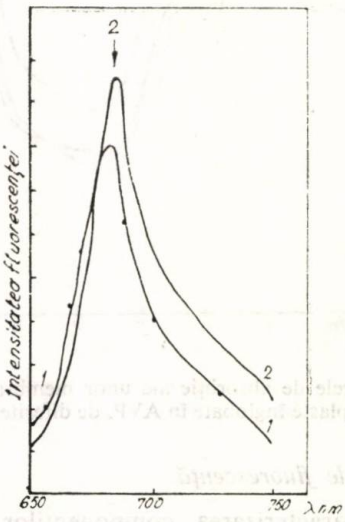


Fig. 3. Spectrele de fluorescenţă ale membranelor cu cloroplaste înglobate în APV:
1—$\lambda_{ex.}$ = 420 nm; *2*—$\lambda_{ex.}$ = 480 nm.

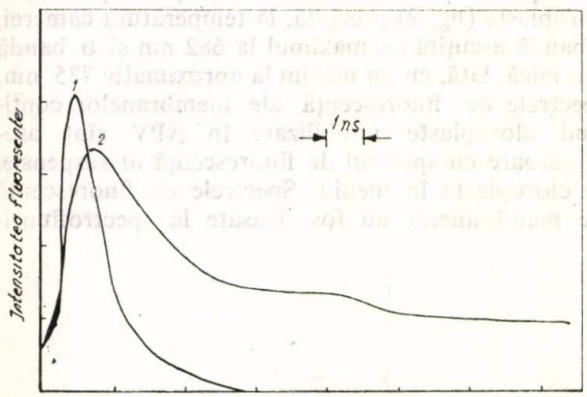


Fig. 4. Stingerea în timp a fluorescenţei clorofilei din cloroplaste înglobate în APV: (curba *2*) şi profilul impulsului laser (curba *1*).

Cu ajutorul fluorometrului cu impulsuri laser LIF 200 (R.D.G.) au fost trasate curbele de stingere în timp a fluorescenţei emise de cloroplastele înglobate în APV. În figura 4 este prezentată curba de stingere a fluorescenţei emise de cloroplaste în domeniul nano-secundelor, pentru o membrană cu cloroplaste; comparativ, în aceeaşi figură, este prezentată şi distribuţia în timp a intensităţii unui impuls laser. Analizînd curba stingerii fluorescenţei emisă de cloroplaste, se ajunge la concluzia că aceasta nu mai este o exponenţială, (ca în cazul soluţiei de clorofilă *a*), ci are un aspect mai complex, deoarece cloroplastele sînt un conglomerat de diferiţi pigmenţi clorofilieni. Din curbele care redau cinetica stingerii fluorescenţei cloroplastelor s-au extras valori ale intensităţii fluorescenţei la diverşi timpi, selectate, mai ales, din domeniul timpilor mari, pentru a se evita introducerea de erori, care s-ar datora lăţimii finite a impulsului laser (2 ns).

Valoarea timpului de viaţă a fluorescenţei cloroplastului, calculată pe baza unui program de regresie liniară, este de 1,2 ns, şi este în bună concordanţă cu valoarea semnalată în literatură, pentru clorofila *a* din fotosistemul II [9].

II. Concluzii

Datele experimentale obţinute susţin ipoteza viabilităţii în timp a cloroplastelor imobilizate în APV, acestea păstrîndu-şi structura observată in vivo. Această ipoteză a fost emisă de O c h i a i şi colaboratorii [5, 6], care susţin, pe baza măsurării emanaţiei de O_2, faptul că cloroplastele îşi păstrează activitatea biochimică cînd sînt imobilizate în APV şi stocate la întuneric, timp de două săptămîni.

Cuplînd cloroplastele imobilizate cu hidrogenază şi alţi compuşi, acestea catalizează obţinerea de H_2 din apă, sub acţiunea luminii [10].

Bibliografie

1. RAO K., ROSA L. şi HALL, D., Biochem. Biophys. Res. Commun. 62, 1976, p. 21.
2. OKU, T., SUGAHARA, K. şi TOMITA, G., Plant. Gell. Physiol., 14, 1973, p. 385.
3. KITOJIMA, M. şi BUTLE, W. L., Plant. Physiol., 57, 1976, p. 746.
4. OCHIAI, H., SHIBATA, H., MATSUO, T., HASHINOKUCHI ,K. şi INAMURA, M. TU. Agric. Biol. Chem., 42, 1978, p. 683.
5. H. OCHIAI, SHIBATA, H., MATSUO, T., HASHINOKUCHI, K. şi YUKAWA, M. Agric. Biol. Chem., 41, 1977, p. 721.
6. H. OCHIAI, SHIBATA, H., FUJUSHIMA, A. şi HONDA, K., Agric. Biol. Chem., 43, 1979, p. 881.
7. PAPAGEORGIOU, G. C., Photosynthetica, 21, 1987, p. 367.
8. GOVINGJEE, şi YANG, L., J. General Physiol., 49, 1966, p. 763.
9. PEARLSTRIN, R. M., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 52, 1964, p. 824.
10. OCHIAI, H., Adv. Hydrogen Energy, 3, 1978, p. 1 213.

Intrat în redacţie: 13.VI.1988

LUMINIȚA VLĂDESCU
MIRELA DUMITRA

Metodă extractiv—spectrometrică de determinare a fierului cu Feron

C.Z.: 543.42:546:722

Au fost stabilite condițiile optime de lucru pentru folosirea feronului în cadrul unei metode extractiv-spectrometrice de determinare a fierului (III) în sistem ternar. În acest scop s-au folosit clorură de tetrafenilfosfoniu, în domeniul de pH = 5,5—10, și cloroform. Metoda extractiv-spectrometrică a fost aplicată pe soluții-etalon și în analiza cantitativă a unor probe de hidroxizi alcalini.

The optimal working conditions for the application of the Ferron to the extracting-spectrometric determination of the iron (III) in a ternary system have been established. Tetraphenylphosphonium chloride in a pH range of 5.5—10 and chlorophorm have been used. The extracting-spectrometric method was applied for standard solutions and in the quantitative analysis of alkaline hydroxide samples.

Установлены оптимальные условия работы для использования феррона в рамках экстракционно-спектрометрического метода определения железа (III) в тройной системе. С этой целью были использованы хлорид тетрафенилфосфония в области pH = 5,5—10 и хлороформ. Экстракционно-спектрометрический метод был применён к эталонным растворам и для количественного анализа ряда проб гидроксидов щелочных металлов.

Pentru determinarea spectrometrică a fierului (III), cele mai bune rezultate s-au obținut prin folosirea acidului 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic (Feron) ca reactiv de culoare [1].

În prezență de feron, fierul (III) formează trei combinații complexe metal — ligand, în raport 1:1, 1:2, și 1:3. În exces de reactiv, la *p*H = 5, se formează complexul superior [2].

Metoda este foarte sensibilă și permite determinarea Fe(III) în prezența a numeroase alte elemente, ca: Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Ca, Sr, Ba, Be, Mg, Zn, Cd, V, Cr(III), Mo, U, Fe(II), Co, Ni.

Pentru determinarea Fe(III), în compuși care conțin Ti și Cr(VI), care interferă, s-a elaborat o metodă combinată de schimb ionic—spectrometrie [3]. Feronul este folosit atît ca agent de complexare, permițînd separarea fierului de Ti și Cr(VI) prin schimb ionic, cît și ca reactiv de culoare.

Datorită sensibilității sale, metoda a fost adaptată pentru a servi la determinarea fierului din hidroxizi și carbonați alcalini [4].

În această lucrare, au fost stabilite condițiile de lucru pentru folosirea feronului în cadrul unei metode extractiv—spectrometrice de determinare a fierului (III) în sistem ternar. Metoda se bazează pe extragerea din apă în cloroform a perechii ionice obținute prin cuplarea complexului format de Fe(III) cu feronul, în exces de reactiv, la *p*H = 5, cu cationul organic tetrafenilfosfoniu cu volum mare. În acest fel, se extinde aplicabilitatea sa la soluții de analizat de 50—100 de ori mai diluate.

I. Partea experimentală

Materiale și aparate

În cadrul acestei lucrări au fost folosite:

— soluții apoase de Fe^{3+} 10^{-3}M cu titru cunoscut;

— soluții apoase de feron $2 \cdot 10^{-3}$M și 10^{-3}M;

— soluție apoasă de clorură de tetrafenilfosfoniu 10^{-2}M;

— soluții-tampon acid acetic—acetat de sodiu și fosfat diacid de potasiu—hidroxid de sodiu, de diferite *p*H-uri [5]:

— cloroform;

— spectrometre SPEKORD UV-VIS și SPECOL Carl Zeiss Jena;

— *p*H-metru MV-84.

Experiențele de repartiție lichid—lichid au fost efectuate în pîlnii de separare confecționate din sticlă și prevăzute la partea inferioară cu robinet cu șlif și cu dop cu șlif la partea superioară.

Determinarea cantitativă a fierului (III) din soluții sintetice și din probe de hidroxizi alcalini s-a făcut atît prin metoda elaborată, cît și prin metode cunoscute în literatură, și anume: spectrometrie de absorbție atomică [6] și spectrometrie de absorbție moleculară în prezență de feron [1], sau de *o*-fenantrolină [7].

Dr. chim. LUMINIȚA VLĂDESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. MIRELA DUMITRA, Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea.

II. Rezultate şi discuţii

În vederea stabilirii condiţiilor optime de lucru, s-a studiat influenţa cantităţii de cation tetrafenilfosfoniu (TFF), a cantităţilor de reactiv şi de cloroform, a *p*H-ului şi a concentraţiei de Fe(III) asupra extragerii compusului ternar din apă în $CHCl_3$.

Pentru a trasa variaţia absorbţiei extractelor cloroformice cu lungimea de undă, s-au introdus într-o pîlnie de separare 0,5 cm³ soluţie de Fe^{3+} 10^{-3}M, 3 cm³ soluţie de feron $2 \cdot 10^{-3}$M, 1 cm³ soluţie de TFF 10^{-2}M, 10 cm³ soluţie-tampon de *p*H = 5,5 şi 5 cm³ cloroform. S-a agitat energic amestecul timp de 2 min, s-a lăsat în repaus pînă la separarea completă a fazelor şi s-a trecut o parte din extractul cloroformic într-o cuvă de sticlă cu grosimea de 1 cm. S-a înregistrat spectrul $A = f(\lambda)$ faţă de o probă-martor pregătită în acelaşi mod, dar în care nu s-a introdus Fe(III).

După cum se vede din figura 1, spectrul compusului ternar extras în cloroform prezintă valori maxime ale absorbanţei la trei lungimi de undă, şi anume: 378, 470 şi 620 nm.

Pentru a se stabili influenţa *p*H-ului asupra randamentului de extracţie, s-au preparat probe în modul descris anterior, adăugîndu-se la faza apoasă cîte 10 cm³ soluţie-tampon de diferite *p*H-uri, cuprinse între valorile 3,5 şi 10.

După cum rezultă din figura 2, extracţia perechii ionice în cloroform are loc numai la $pH \geqslant 5,5$.

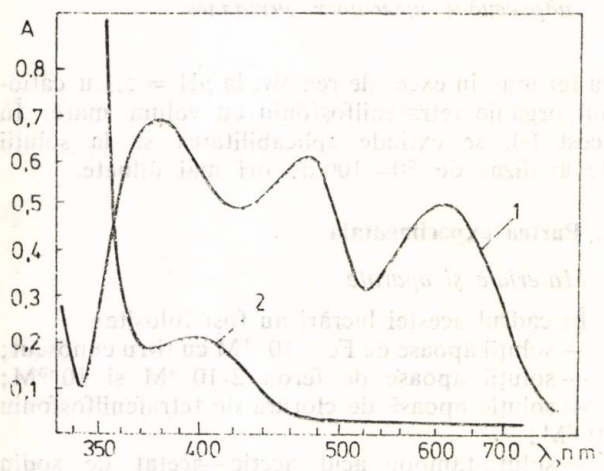


Fig. 1. Variaţia absorbanţei cu λ:
1 — spectrul compusului ternar faţă de proba-martor; 2 — spectrul probei-martor faţă de apă.

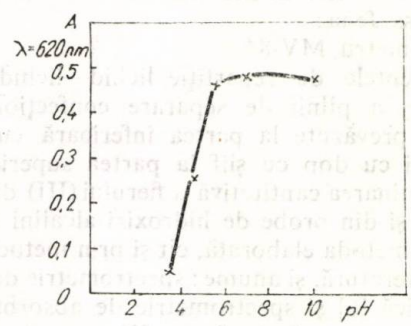


Fig. 2. Dependenţa absorbanţei extractului organic de *p*H-ul soluţiei apoase.

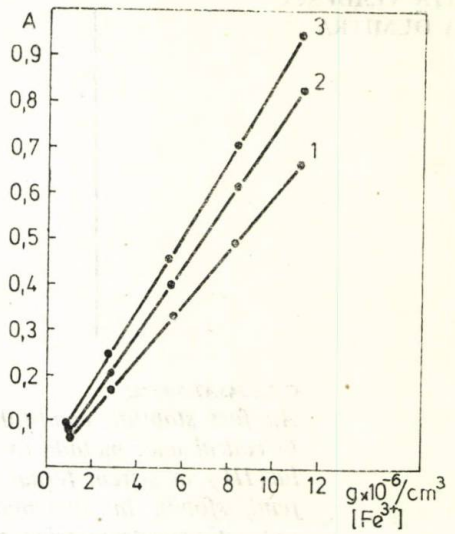


Fig. 3. Variaţia absorbanţei extractului organic cu concentraţia de Fe^{3+} (*p*H-ul soluţiei apoase 5,5):
1) λ = 620 nm; 2) λ = 470 nm; 3) λ = 378 nm.

S-a constatat, de asemenea, că *p*H-ul influenţează nesemnificativ valoarea absorbanţei la λ = 620 nm; absorbanţa scade puţin la λ = 470 nm şi, mai ales, la λ = 378 nm, cînd *p*H-ul creşte. Extracţia reactivului în solventul organic scade odată cu creşterea *p*H-ului soluţiei apoase.

S-a stabilit experimental că există o dependenţă lineară între *A* şi concentraţia de Fe(III) din soluţia de analizat, la toate cele trei lungimi de undă la care absorbanţa prezintă valori maxime.

Din figura 3 se vede că legea Lambert-Beer se respectă pe domeniul de concentraţii de 10^{-6}—12.10^{-6} gFe(III)/cm³. Nu s-a lucrat la concentraţii mai mari de Fe(III), deoarece în aceste cazuri nu mai este necesară varianta extractiv-spectrometrică a metodei.

Metoda extractiv-spectrometrică a fost verificată pe soluţii-etalon cu conţinut cunoscut de Fe^{3+}. După cum se vede din tabelul 1, ea a permis determinarea concentraţiei de Fe^{3+} din soluţie foarte diluate, pentru care metoda spectrometrică simplă nu mai poate fi folosită, fiind depăşită limita de detecţie.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII CONCENTRAŢIEI DE FIER (III) DIN SOLUŢII-ETALON (λ = 620 nm)

Soluţia iniţială			Conţinut de Fe(III) determinat cu feron	
volum total, cm³	conc. Fe, g.10⁻⁶/cm³	volum cotă-parte, cm³	metoda extractiv spectrometrică, g.10⁻⁶/cm³	metoda spectrometrică [1], g.10⁻⁶/cm³
50	5,6	5		5,6
		10	5,6	
50	1,1	5		—
		10	1,1	
50	0,5	5		—
		10	0,5	

Metoda extractiv-spectrometrică de determinare elaborată a fost folosită pentru dozarea urmelor de fier(III) din probe de hidroxizi alcalini. Rezultatele prezentate în tabelul 2 arată o bună concordanţă între valorile obţinute prin metoda propusă şi cele date de aplicarea unor metode sensibile cunoscute din literatură [1, 7].

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII CONŢINUTULUI DE FIER (III) DIN PROBE DE HIDROXIZI ALCALINI

Proba de hidroxid alcalin	Metode de determinare		Conform buletinului de analiză
	extractiv spectrometrică cu feron	absorbţie atomică	
	conţinut Fe(III), %		
NaOH solid soluţie 50%	0,0010	0,0010	0,0009
NaOH solid	0,0034	0,0040	0,0030
KOH solid	0,0005	0,0006	0,0005

III. Concluzii

Fierul poate fi determinat cantitativ din soluţii apoase în care se găseşte cu concentraţie de minimum 0,1 p.p.m. printr-o metodă extractiv-spectrometrică.

Metoda constă în măsurarea absorbanţei extractului cloroformic care conţine perechea ionică alcătuită din complexul fierului cu feronul şi cationul organic cu volum mare, tetrafenilfosfoniu. Extracţia în faza organică este cantitativă dacă se lucrează cu faze apoase care conţin soluţii-tampon de *p*H cuprins între 5,5 şi 10.

Bibliografie

1. YOE, J. H., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 4 139.
2. STORM, A. R., şi LANGMYHR, F. J., Acta Chem. Scand., **15**, 1961, p. 1 765.
3. VLĂDESCU, L. şi POP, C., D., A., Rev. Roum. Chim., **26**, 1984, p. 1 019.
4. VLĂDESCU, L. şi DUMITRA, M., Rev. Chim. (Buc.), **33**, nr. 8, 1988, p. 718.
5. BANYAI, E. şi colab. „Tabele de calcul în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961, p. 339.
6. PINTA, M., „Spectrometria de absorbţie atomică", II, „Aplicaţii la analiza chimică", Masson, Paris, 1971.
7. FADRUS, H. şi MALY, J., Anal. Chim. Acta, **77**, 1975, p. 315.

Intrat în redacţie: 5.IX.1988

recenzii

V.M. BORHA şi B. SEGAL: Alcoolul etilic carburant. Seria tehnica la zi. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 79 pag.

În ultimii ani, în literatura de specialitate, atît din ţara noastră cît şi din străinătate, a apărut un număr foarte mare de lucrări dedicate obţinerii alcoolului etilic din materii prime reînnoibile, cît şi a utilizării acestuia în calitate de carburant pentru motoarele cu ardere internă, unde poate substitui o parte din carburanţii tradiţionali. Plecînd de la această idee, autorii, cadre didactice la Universitatea din Galaţi, tratează în lucrarea de mai sus obţinerea şi utilizarea drept carburant a alcoolului etilic din sfeclă de zahăr.

După cum se cunoaşte, fermentaţia alcoolică este cunoscută de mii de ani, iar bazele ştiinţifice ale acestui fenomen au fost puse prin lucrările de pionierat, din secolul trecut, ale lui L. Pasteur. Industria obţinerii alcoolului etilic datează de aproximativ 200 de ani. Relansarea cercetării obţinerii alcoolului etilic prin sinteză chimică şi prin biosinteză din biomasă, a perfecţionării tehnologiilor existente cît şi a elaborării de noi tehnologii a fost stimulată de criza energetică din anii '70.

Alcoolul etilic s-a dovedit a fi un bun carburant, care poate subsitui, cu bune rezultate, benzina în motoarele cu ardere internă.

În prezent există, atît în ţara noastră cît şi în foarte multe ţări, proiecte şi programe privind fabricarea alcoolului etilic pentru scopuri energetice.

Lucrarea este structurată în nouă capitole. Primul capitol se referă la biomasă ca sursă de alcool etilic şi energie, iar capitolul al doilea, la sfecla de zahăr ca materie primă pentru fabricarea alcoolului etilic în ţările din zonele cu climă temperată. În capitolul al treilea se descriu procedeele pentru obţinerea alcoolului etilic prin metoda prelucrării hidrotermice, prin prelucrarea mixtă a sfeclei de zahăr şi prin metoda difuziei. În capitolul al patrulea se prezintă tehnicile moderne de fermentare, care au ca scop reducerea consumurilor energetice şi, implicit, reducerea costurilor de fabricaţie, ca: Biostil, Vacuferm, Alco-Floc, Ex-Ferm (în fază solidă), fermentaţia alcoolică cu bacterii, care prezintă avantaje faţă de fermentaţia clasică cu drojdii şi, în fine, fermentaţia alcoolică cu celule microbiene imobilizate cu productivitate mai mare decît în cazul fermentaţiei cu drojdie.

În capitolul al cincilea sînt trecute în revistă tehnicile moderne de obţinere a alcoolului etilic absolut din plămadă fermentativă prin procedee cu purificare totală sau incompletă a produselor secundare.

În capitolul al şaselea se enunţă succint tehnicile moderne de anhidrizare.

Utilizarea etanolului drept combustibil constituie subiectul celui de-al şaptelea capitol, unde se face un istoric al acestei probleme, iar în capitolul al optulea se dau bilanţurile energetice la obţinerea alcoolului etilic carburant din biomasă. La acest capitol se descrie o schemă tehnologică de valorificare superioară a sfeclei de zahăr, propusă de Universitatea din Galaţi, care constă în obţinerea concomitentă a zahărului, a alcoolului etilic şi a dioxidului de carbon.

Valorificarea produselor secundare de la fabricarea alcoolului etilic se expune în capitolul al nouălea, iar în concluzii sînt arătate avantajele obţinerii alcoolului etilic din sfecla de zahăr şi a utilizării lui drept combustibil. Lucrarea se încheie cu o bibliografie selectivă.

Prin conţinut, lucrarea se adresează unui număr larg de specialişti din domeniul chimiei, biochimiei şi industriei alimentare, care lucrează în domeniul obţinerii alcoolului etilic din biomasă, cît şi altor categorii de specialişti care doresc să cunoască progresele legate de subiectul de mai sus.

C.-A. COCIAŞU

SORIN D. ANGHEL
ADRIAN POPESCU
FERENCZ RÁCZ
EMIL TĂTARU
EMIL CORDOȘ

Un generator de plasmă cuplată inductiv pentru spectroscopia de emisie

C.Z.: 543.423

În lucrare sînt prezentate considerentele teoretice și practice care au stat la baza construcției unui generator de plasmă cuplată inductiv. Generatorul prezintă o bună stabilitate în frecvență la puterea de circa 2 kW și poate întreține în condiții optime o torță cu plasmă, ca sursă radiantă pentru determinări prin spectrometrie de emisie.

The paper presents the theoretical and practical aspects lying at the basis of the construction of an inductively coupled plasma generator. The generator has good frequence stability (about 2kW power) and may maintain a plasma torch as a radiation source for emission spectrometric determinations.

В работе представлены теоретические и практические соображения на основе которых был сконструирован генератор индуктивно сопряженной плазмы. Генератор имеет хорошо стабилизированную частоту при мощности около 2 квт и может поддерживать в оптимальных условиях плазменный факел, как источник излучения для определений при помощи эмиссионной спектрометрии.

Metodele moderne de analiză prin spectroscopie atomică au cunoscut în ultimii ani un remarcabil progres, ca urmare a includerii în aparatura spectrală a unor realizări de vîrf, cum ar fi rețelele holografice și sistemele de calcul bazate pe microprocesoare. Totuși, cea mai importantă realizare în domeniul spectrometriei atomice din ultimii 15 ani este considerată realizarea de surse spectrale bazate pe plasma descărcării electrice în gaze inerte, destinate analizei probelor sub formă de soluții [1]. Dintre aceste tipuri de surse, s-a impus în mod deosebit plasma cuplată inductiv ((PCI), care are cîteva avantaje hotărîtoare asupra celorlalte: temperaturi foarte înalte (8 000—10 000 K), lipsa contaminării cu atomi constituenți ai electrozilor, este susținută în mediu gazos inert (important din considerente de timp de viață a atomilor liberi), efecte de matrice reduse și interferențe spectrale minime.

Plasma (sau torța de plasmă) cuplată inductiv a fost pusă în evidență pentru prima dată de B a b a t [2], pentru ca R e e d [3—5] să amorseze pentru prima dată o astfel de descărcare la presiune atmosferică și să înceapă un studiu sistematic al acesteia, întrevăzînd, printre altele, posibilitatea utilizării ei ca sursă spectrală. În anii imediat următori, H u g e s, G r e e n f i e l d și F a s s e l [6—8] încep folosirea plasmei cuplate inductiv în scopul amintit. Pînă atunci, pentru amorsarea și întreținerea acestui tip de plasmă nu au fost construite generatoare de radiofrecvență destinate special acestui scop, ci au fost adaptate emițătoare de radiofrecvență de putere (10—25 kW). Pentru a proiecta și realiza un astfel de generator de plasmă era necesară cunoașterea condițiilor care trebuie îndeplinite de cîmpul de radiofrecvență pentru a fi capabil să întrețină o plasmă cuplată inductiv, condiții analizate în lucrările [9—11]. Primul generator destinat amorsării și întreținerii unei plasme cuplate inductiv, utilizabilă în spectroscopia de emisie, a fost realizat de B o u m a n s [12], care a construit un generator de tip Colpitts cu puterea de 2 kW și frecvența de 51 MHz, demonstrînd posibilitatea stabilizării automate a puterii de radiofrecvență absorbită de plasmă de la generator, atunci cînd aceasta, este amorsată chiar în bobina circuitului oscilant al oscilatorului. În următorii ani, generatoarele de radiofrecvență destinate acestui scop s-au dezvoltat în sensul măririi stabilității frecvenței de oscilație (prin pilotarea lor cu cuarț) și al îmbunătățirii permanente a mijloacelor de adaptare sarcină-generator. În acest sens, A l l e m a n d și B a r n e s [13] au proiectat și realizat o rețea de adaptare sub forma unui circuit rezonant independent, conectat la generatorul de radiofrecvență, circuit în care era inclusă și bobina de întreținere a plasmei. Totodată, ei au determinat modificarea impedanței plasmei cauzată de introducerea probei de analizat și de variațiile debitului de gaz.

Deși literatura de specialitate asupra plasmei cuplate inductiv este foarte bogată, informațiile referitoare la realizarea concretă a generatoarelor de radiofrecvență destinate obținerii și întreținerii

Conf. dr. EMIL CORDOȘ, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. SORIN D. ANGHEL, ing. ADRIAN POPESCU, ing. FERENCZ RÁCZ și ing. EMIL TĂTARU, Întreprinderea de Aparate și Utilaje pentru Cercetare — București. Filiala din Cluj-Napoca.

unei plasme sînt foarte puține, fapt care limitează posibilitățile de îmbunătățire a performanțelor analitice, reducîndu-le la domeniul oferit de producător. Din acest motiv, autorii acestei lucrări își propun să prezinte unele considerații asupra generării plasmei cuplate inductiv, precum și un oscilator cu forța aferentă, realizat pe baza unei scheme proprii.

Descărcarea electrică într-o plasmă cuplată inductiv

Plasma cuplată inductiv (cunoscută și sub denumirea de descărcare inelară sau de tip H) poate fi generată atunci cînd un tub, conținînd un gaz la presiune joasă sau un jet de gaz la presiune atmosferică, este plasat în interiorul unui solenoid (inductor), parcurs de un curent electric de înaltă frecvență. Atunci cînd descărcarea este pe deplin dezvoltată, curenții induși de cîmpul electric variabil creat de solenoid formează inele închise. Sub acest aspect descărcarea reprezintă, de fapt, circuitul secundar (unispiră) al unui transformator de înaltă frecvență. În cazul plasmei cuplate inductiv la presiune atmosferică, în interiorul inductorului este plasat un tub dintr-un material izolator termorezistent (de exemplu sticlă de cuarț) prin care trece un flux de gaz inert, aflat în curgere elicoidală.

Pentru a se vedea care sînt condițiile pe care trebuie să le îndeplinească cîmpul electromagnetic creat de bobina inductoare, este necesară o analiză a componentelor cîmpului electric indus în aceasta. Considerînd o bobină solenoidală de lungime l, rază R și avînd N spire (fig. 1), parcursă de un curent variabil I, în orice punct din interiorul ei va exista un cîmp electric variabil, rezultat prin suprapunerea a două cîmpuri distincte. Pe de o parte, un cîmp electric longitudinal datorat diferenței de potențial existente între capetele solenoidului, a cărui intensitate, E_z, este dată de relația [10]:

$$E_z = \frac{\pi R^2 N}{l} \cdot \frac{\partial B}{\partial t} \qquad (1)$$

unde B este inducția cîmpului magnetic din interiorul solenoidului, iar pe de altă parte, un cîmp electric tangențial, E_θ, datorat fenomenului de inducție electromagnetică, a cărui intensitate se poate calcula cu relația:

$$E_\theta = \frac{1}{2} r \frac{\partial B}{\partial t} \qquad (2)$$

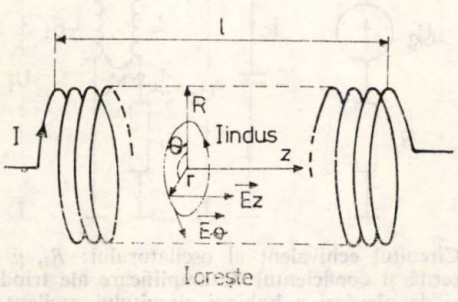


Fig. 1. Schema cîmpurilor electrice într-un solenoid parcurs de un curent electric de înaltă frecvență.

În calculul lui E_θ s-a ținut cont de ecuația lui Maxwell rot $\vec{E} = -\partial\vec{B}/\partial t$ și de simetria cilindrică a configurației date.

Făcînd acum raportul celor două intensități se obține:

$$\frac{E_z}{E_\theta} = \frac{2\pi R^2 N}{r \cdot l} \qquad (3)$$

Pentru dimensiunile obișnuite ale unei bobine inductoare (R = 1,5 cm, N = 2 spire, l = 1,5 cm) și un tub de cuarț cu raza r = 1 cm, lîngă pereții acestuia intensitatea va fi: $E_z/E_\theta = 19$. Avîndu-se în vedere condițiile existente într-un caz real (intensitatea cîmpului electric longitudinal nu este uniformă în toată secțiunea bobinei, ciocnirile electron—electron, electron—ion, electron—perete fac ca eficiența lui E_θ să fie mai scăzută), se poate aprecia că raportul E_z/E_θ este în jur de 5—10.

Fiecare dintre aceste cîmpuri electrice joacă un rol distinct în mecanismul de amorsare și întreținere a unei plasme cuplate inductiv. După cum se va arăta, cîmpul electric longitudinal are o contribuție determinantă în procesul de amorsare a descărcării, în timp ce cîmpul electric tangențial este principalul responsabil al procesului de menținere a acesteia.

Allemand și Barnes [13] avansează ideea existenței a trei stadii în mecanismul de amorsare a plasmei cuplate inductiv, stadii observate și de autori, după construcția generatorului. După cum se știe, pentru amorsarea unei descărcări electrice în gaze este necesară o putere (respectiv un cîmp electric) mai mare decît pentru menținerea ei. Pentru a nu lucra la puteri excesiv de mari, este necesară crearea unor purtători de sarcină printr-un mijloc oarecare. Odată creați acești purtători, cîmpul electric longitudinal va susține ionizarea în lungul direcției generale de curgere a curentului de gaz. Această fază a aprinderii (plasma FILAMENTARĂ) constă dintr-un număr distinct de drumuri ionice („conductori") deschise, de formă elicoidală, încastrate într-un izolator (restul gazului neionizat). Dacă densitatea filamentelor este suficient de mare și mișcarea elicoidală suficient de puternică pentru ca spirele să se poată închide, atunci plasma va absorbi o putere suplimentară de la cîmpul de radiofrecvență prin procesul de inducție electromagnetică. Forma filamentară a plasmei se transformă într-una CONTINUĂ, și mișcarea elicoidală nu va mai fi observată. În acest stadiu contribuie la menținerea descărcării atît componenta longitudinală, cît și cea tangențială a cîmpului electric. Dacă puterea de radiofrevență pe care o poate furniza generatorul este suficient de mare, atunci gazul ionizat va continua să absoarbă putere, densitatea de purtători de sarcină va crește, iar rezistența gazului se va micșora. Procesul acesta va continua pînă cînd se va stabili o stare de echilibru între impedanța plasmei și puterea care poate fi introdusă în plasmă. Acum, plasma este COMPLET aprinsă și cîmpul electric tangențial joacă rolul preponderent.

Odată plasma formată, se pune problema stabilizării ei, deoarece, fiind antrenată de curentul de gaz care iese din tub, există pericolul stingerii.

De aceea, plasma trebuie să se propage rapid în cîmpul de radiofrecvenţă împotriva curentului de gaz. Acest deziderat este realizat cu ajutorul stabilizării turbionare [3], care este realizată prin introducerea tangenţială în tub a gazului şi, deci, curgerea spiralată a acestuia în lungul pereţilor tubului (s-a văzut că aceasta are un rol important şi în mecanismul de amorsare). Această curgere determină o arie de presiune scăzută în centrul tubului, care menţine plasma departe de pereţii tubului şi face ca o parte din ea să „curgă" în sens contrar curentului principal de gaz. În acest mod, se elimină atît pericolul stingerii plasmei, cît şi cel al supraîncălzirii pereţilor tubului de cuarţ, ceea ce face posibilă funcţionarea ei la temperaturi mai înalte.

Oscilatorul de radiofrecvenţă

Avîndu-se în vedere considerentele practice menţionate şi aspectele teoretice legate de descărcarea sub formă de plasmă cuplată inductiv cu un cîmp de radiofrecvenţă, autorii au proiectat şi realizat un oscilator care trebuie să satisfacă următoarele condiţii: puterea consumată în plasmă: 1—2 kW, puterea totală consumată de oscilator: 2—4 kW şi frecvenţa de oscilaţie cuprinsă în banda industrială de: $27{,}12 \pm 0{,}6\%$ MHz. Schema de principiu a acestui oscilator este prezentată în figura 2. Se poate

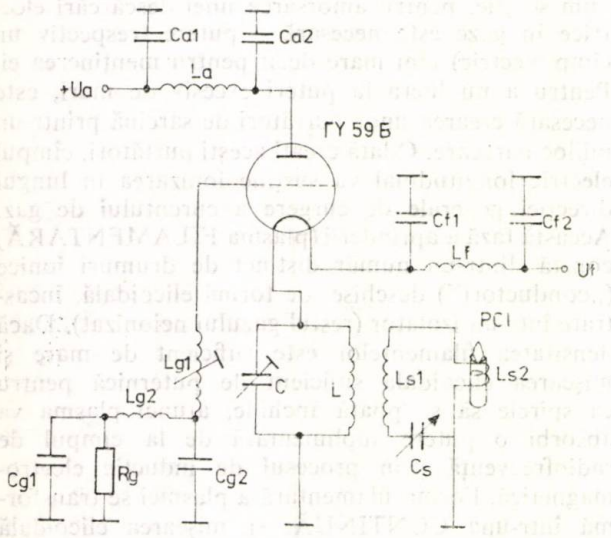


Fig. 2. Schema de principiu a oscilatorului: L_a, L_{g_2}, L_f — bobine de şoc de radiofrecvenţă care, împreună cu condensatorii C_{a_1}, C_{g_1}, C_{g_2}, C_{f_1} şi C_{f_2}, alcătuiesc filtre „trece jos"; C_{a_2} — condensator de decuplare a componentei continue a curentului anodic; R_g — rezistenţă de negativare a grilei; U_a — sursă de înaltă tensiune; U_f — sursă de alimentare a filamentului.

observa că este vorba despre un oscilator cu reacţie inductivă şi cu circuit acordat în catod, avînd o serie de elemente care facilitează atît construcţia, cît şi reglarea lui la mers în gol şi în sarcină. Circuitul oscilant LC, sub forma unei cutii rezonante, concentrează în interiorul ei liniile cîmpului electromagnetic. Capacitatea C este realizată sub forma unui condensator cu aer cu mai multe şicane, putînd fi variată din exterior şi oferind posibilităţi de reglare, atît a parametrilor electrici ai oscilatorului cît şi a frecvenţei de oscilaţie. Inductanţa L se află în interiorul cutiei-condensator, totul fiind confecţionat din tablă de aluminiu.

Reacţia dintre circuitul oscilant şi circuitul de grilă se realizează prin cuplaj magnetic prin intermediul bobinei de reacţie L_{g_1}. Ea este confecţionată din ţeavă de cupru şi este de tip semireglabil. Prin intermediul ei se pot modifica nivelul semnalului de reacţie şi, implicit, amplitudinea oscilaţiilor de radiofrecvenţă.

Bobina de întreţinere a plasmei, L_{s_2}, face parte dintr-un circuit oscilant cuplat inductiv (prin intermediul bobinei L_{s_1}, confecţionată din tablă de aluminiu) cu circuitul oscilant al oscilatorului. Ea are două spire, diametrul de 30 mm şi este confecţionată din ţeavă de cupru cu diametrul de 5 mm, fiind răcită cu apă. Capacitatea C_s din acest circuit este realizată cu un condensator cu aer, care, fiind variabil, permite o bună adaptare a impedanţei de sarcină la impedanţa oscilatorului.

Oscilatorul foloseşte ca element activ o triodă de emisie ГУ-596 cu puterea de 5 kW, rolul celorlalte elemente de circuit fiind descris în figura 2.

Tensiunea de alimentare anodică fiind variabilă în trepte, există posibilitatea de a lucra la diferite niveluri de putere a cîmpului de radiofrecvenţă în bobina de întreţinere a plasmei L_{s_2}.

Datorită faptului că orice variaţie a puterii absorbite de plasmă constituie o sursă de zgomot atunci cînd aceasta este folosită ca sursă de excitare spectroscopică, autorii au proiectat şi realizat un stabilizator de înaltă tensiune, care reduce drastic fluctuaţiile tensiunii anodice datorate diverselor cauze: variaţii ale tensiunii şi frecvenţei reţelei de alimentare, variaţii ale impedanţei plasmei datorate impurităţilor sau fluctuaţiilor debitului de gaz etc.

Stabilirea elementelor care determină frecvenţa de oscilaţie şi a condiţiei de amorsare a oscilaţiilor s-a făcut pe baza schemei, echivalente din punctul de vedere al radiofrecvenţei (fig. 3), a montajului prezentat în figura 2. În această schemă echivalentă s-a neglijat efectul rezistenţei de grilă R_g, deoarece puterea disipată pe ea este mult mai mică decît cea disipată în circuitul anodic.

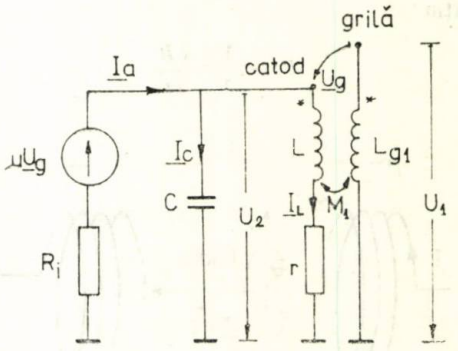


Fig. 3. Circuitul echivalent al oscilatorului: R_i, μ — rezistenţa internă şi coeficientul de amplificare ale triodei; r — rezistenţa de pierderi a bobinei circuitului oscilant; M_1 — inductanţa mutuală a bobinelor L şi L_{g_1}, determinată de factorul de cuplaj k_1 sub forma $M_1 = k_1 \sqrt{L L_{g_1}}$.

Abordînd maniera de calcul cu mărimi complexe şi aplicînd teoremele lui Kirchhoff pe reţeaua electrică din figura 3, se obţine sistemul de ecuaţii:

$$\mu U_g = I_a R_i + I_L(r + j\omega L) \quad (4)$$

$$\frac{Ic}{j\omega C} = I_L(r + j\omega L) \quad (5)$$

$$I_a = I_L + I_c \quad (6)$$

$$U_g = U_1 - U_2 = j\omega M_1 I_L - (r + j\omega L) I_L \quad (7)$$

Făcînd substituţiile corespunzătoare din ecuaţiile (5)—(7) în ecuaţia (4), se obţine identitatea:

$$[R_i + (1+\mu)r - \omega^2 LCR_i] + j\omega[CrR_i + L - \mu(M_1 - L)] = 0 \quad (8)$$

Pentru ca relaţia (8) să fie adevărată, este necesar ca atît partea reală, cît şi coeficientul părţii imaginare să fie egale cu zero. Din prima condiţie, se obţine pulsaţia de oscilaţie:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{r(1+\mu)}{R_i}} \quad (9)$$

în care:

$$\omega_2^0 = \frac{1}{LC} \quad (10)$$

Dacă bobina circuitului oscilant are un bun factor de calitate, atunci $(1+\mu)r \ll R_i$, şi pulsaţia de oscilaţie va fi egală cu ω_0.

Din necesitatea îndeplinirii celei de-a doua condiţii se obţine:

$$\mu = \frac{CR_i r}{M_1 - L} + \frac{L}{M_1 - L} \quad (11)$$

sau, ţinînd seamă de ecuaţia internă a triodei, $S = \mu/R_i$, S fiind panta triodei oscilatoare în condiţii de semnal mare:

$$S \geq \frac{Cr}{M_1 - L} + \frac{L}{R_i(M_1 - L)} \quad (12)$$

cu condiţia ca $(M_1 - L) > 0$.

Inegalitatea (12) reprezintă relaţia care trebuie să existe între valorile elementelor de circuit şi parametrii triodei, astfel încît să fie îndeplinită condiţia de amorsare a oscilaţiilor.

Toate calculele de pînă acum au fost efectuate fără a ţine seamă de influenţa pe care o are plasma asupra parametrilor oscilatorului, sau în ipoteza circuitului de sarcină deschis. Odată amorsată plasma, ansamblul bobină-torţă poate fi asimilat cu un transformator al cărui primar este constituit din bobina de întreţinere a plasmei, iar secundarul este reprezentat de plasmă, care poate fi asimilată cu o spiră (de formă cilindrică) în scurtcircuit, cu inductanţa L_p şi rezistenţa R_p. Avînd în vedere forma aproximativ cilindrică a torţei, se poate determina rezistenţa ei cu ajutorul relaţiei:

$$R_p = \frac{\rho \cdot \pi \cdot d}{h \cdot \delta} \quad (13)$$

unde: ρ este rezistivitatea plasmei (de exemplu rezistivitatea unei plasme de argon la 15 000 K este de aproximativ $8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot cm$), d şi h sînt diametrul, respectiv înălţimea cilindrului de plasmă, iar δ este adîncimea de pătrundere în plasmă a curenţilor de radiofrecvenţă, ca urmare a efectului pelicular (Skin).

Avîndu-se în vedere schema echivalentă a acestui transformator (fig. 4), se poate scrie:

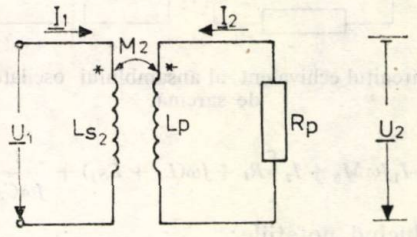


Fig. 4. Circuitul echivalent al ansamblului bobină—torţă

$$U_1 = I_1 \cdot j\omega L_{S_2} + I_2 j\omega M_2 \quad (14)$$

$$U_2 = I_2 \cdot j\omega L_p + I_1 j\omega M_2 \quad (15)$$

$$U_2 = -I_2 \cdot R_p \quad (16)$$

$$M_2 = k_2 \sqrt{L_{S_2} \cdot L_p} \quad (17)$$

Aducînd relaţia (14) sub forma $U_1 = I_1 \cdot Z_t$ (Z_t fiind impedanţa totală de sarcină „simţită" de generatorul care alimentează circuitul primar) şi ţinînd seama de celelalte relaţii, se obţine impedanţa Z_t sub forma:

$$Z_t = R_t + j\omega L_t \quad (18)$$

unde:

$$R_t = k_2^2 R_p \frac{L_{S_2}}{L_p} \frac{1}{\left(1 + \frac{R_p^2}{\omega^2 \cdot L_p^2}\right)} \quad (19)$$

$$L_t = L_{S_2}\left(1 - k_2^2 \frac{1}{1 + \frac{R_p^2}{\omega^2 \cdot L_p^2}}\right) \quad (20)$$

Pe baza ultimelor două relaţii, se poate trage concluzia că prezenţa plasmei în bobină determină, pe de o parte, creşterea rezistenţei de pierderi din circuitul de sarcină, iar pe de alta, scăderea inductanţei acestuia. În fapt, această creştere a rezistenţei de pierderi determină o creştere a curentului consumat de la sursa de alimentare şi deci, a puterii totale absorbite de la ea, iar scăderea inductanţei determină o creştere a frecvenţei de oscilaţie.

Influenţa circuitului de sarcină asupra parametrilor oscilatorului poate fi prevăzută cu ajutorul circuitului echivalent din figura 5. Interacţiunea magnetică dintre circuitul oscilant şi circuitul de sarcină determină modificarea impedanţei circuitului oscilant la o valoare echivalentă, $Z_e = E/I_1$, dependentă de parametrii ambelor circuite şi guvernată de gradul de cuplaj dintre ele. Pentru schema echivalentă din figura 5 se pot scrie ecuaţiile:

$$E = I_1\left(r + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}\right) + I_2 j\omega M_3 \quad (21)$$

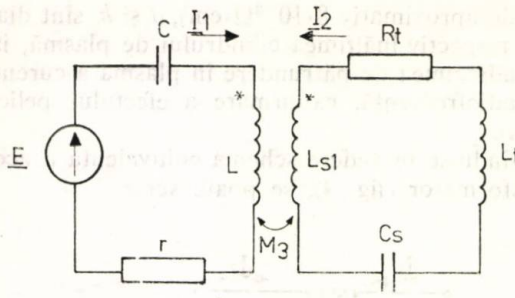


Fig. 5. Circuitul echivalent al ansamblului oscilator—circuit de sarcină.

$$0 = I_1 j\omega M_3 + I_2\left[R_t + j\omega(L_t + L_{S1}) + \frac{1}{j\omega C_S}\right] \quad (22)$$

Introducînd notaţiile:

$$X_1 = \omega L - \frac{1}{\omega C} \quad (23)$$

$$X_2 = \omega(L_t + L_{S1}) - \frac{1}{\omega C_S} \quad (24)$$

$$n^2 = \frac{\omega^2 M_3^2}{R_t^2 + X_2^2} \quad (25)$$

în care X_1 şi X_2 sînt reactanţele celor două circuite, iar n se numeşte factor de transmisie sau raport de transformare a circuitelor cuplate, se obţine, pentru impedanţa echivalentă, expresia:

$$Z_e = r + n^2 R_t + j(X_1 - n^2 X_2) = R_e + jX_e \quad (26)$$

Pulsaţia de rezonanţă a ansamblului de circuite oscilante poate fi calculată impunînd condiţia ca reactanţa echivalentă să fie nulă. După efectuarea calculelor, rezultă pentru aceasta expresia:

$$\omega = \sqrt{\frac{(LC + L'_t C_S) \pm \sqrt{(LC - L'_t C_S)^2 + 4k_3^2 LL'_t CC_S}}{2\left(1 - k_3^2\right) LL'_t CC_S}} \quad (27)$$

unde:

$$k_3 = M_3 \sqrt{LL_{S1}} \quad \text{şi} \quad L'_t = L_t + L_{S1}.$$

Torţa de plasmă

Anterior, s-a prezentat posibilitatea stabilizării plasmei cuplate inductiv şi a răcirii pereţilor tubului în care are loc descărcarea, cu ajutorul curenţilor turbionari de gaz. Pe baza informaţiilor furnizate de F a s s e l [14], autorii au realizat torţa prezentată în figura 6, alcătuită din trei tuburi concentrice din sticlă de cuarţ. Prin spaţiul dintre tuburile exterioare este introdus tangenţial gazul de răcire şi stabilizare, cu un debit de 18—20 l/min, iar prin spaţiul dintre tuburile interioare este introdus gazul pentru susţinerea descărcării, cu un debit de aproximativ 2 l/min. Tubul interior, care în partea superioară are un orificiu cu diametrul de 1,5 mm, este folosit pentru introducerea probei de analizat sub formă de aerosol, purtat de un curent de gaz

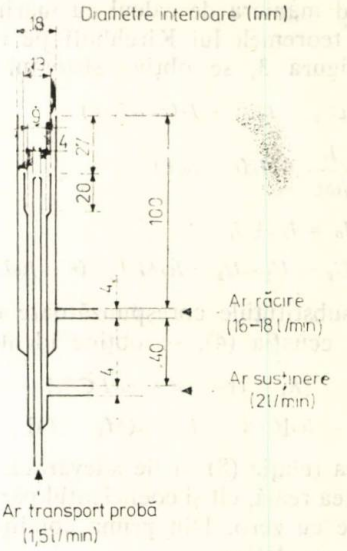


Fig. 6. Structura torţei de plasmă.

cu debitul de 1,5—2 l/min. Toate jeturile de gaz (argon spectral) sînt controlate de un sistem de regulatoare de presiune şi debit.

Rezultate şi concluzii

Imaginea plasmei obţinută cu ajutorul torţei descrise este reprezentată în figura 7. Pentru a stabili performanţele generatorului de plasmă cuplată inductiv s-a făcut o serie de determinări şi măsurători ale parametrilor electrici: putere, frecvenţă, stabilitate în frecvenţă.

Puterea în radiofrecvenţă absorbită de plasmă de la generator a fost evaluată prin diferenţa dintre puterea totală absorbită de oscilator de la sursa de alimentare în prezenţa şi, respectiv, absenţa descărcării. Din literatura de specialitate [15] se ştie că prin această metodă simplă şi directă se obţin informaţii cu o abatere de maximum $\pm 10\%$ faţă de valoarea reală. În condiţiile unui debit total de argon de 20,66 l/min şi o putere totală consumată (în prezenţa descărcării) de 2 040 W, puterea absorbită de plasmă de la generator este de 960 W, ceea ce înseamnă un randament global de 47%.

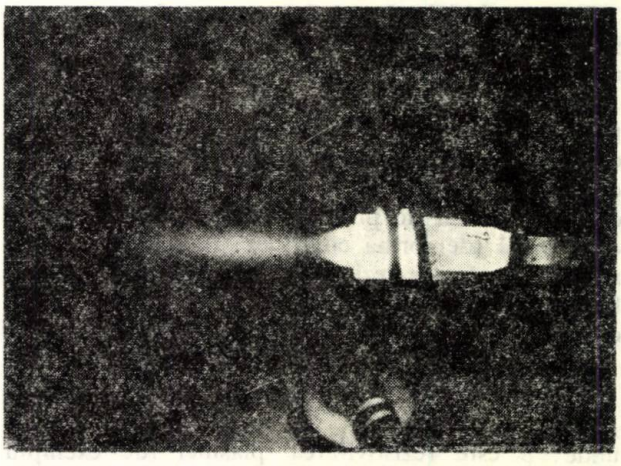


Fig. 7. Imaginea torţei de plasmă cuplată inductiv.

Din relaţia (27) se poate observa că, în cazul circuitelor oscilante cuplate inductiv, există două frecvenţe de oscilaţie pentru acelaşi coeficient de cuplaj, fapt datorat fenomenului de „tîrîre a frecvenţei" [16]. Acest lucru a fost constatat şi experimental, urmărindu-se variaţia frecvenţei de oscilaţie a oscilatorului fără plasmă în funcţie de capacitatea condensatorului din circuitul de cuplaj şi adaptare la sarcină, variaţia reprezentată în figura 8. Săgeţile de pe grafic indică sensul de variaţie a capacităţii C_S. Se poate observa că pentru o valoare a acesteia, cuprinsă între $C_{S\,min}$ şi $C_{S\,max}$, oscilatorul poate avea două stări stabile de lucru pe două frecvenţe diferite. El poate „sări" de pe o stare pe alta în urma unui şoc electric (de exemplu, aprinderea torţei). Pentru valori ale capacităţii C_S mai mici decît $C_{S\,min}$ sau mai mari decît $C_{S\,max}$ cele două frecvenţe coincid, astfel încît generatorul va oscila pe o singură frecvenţă.

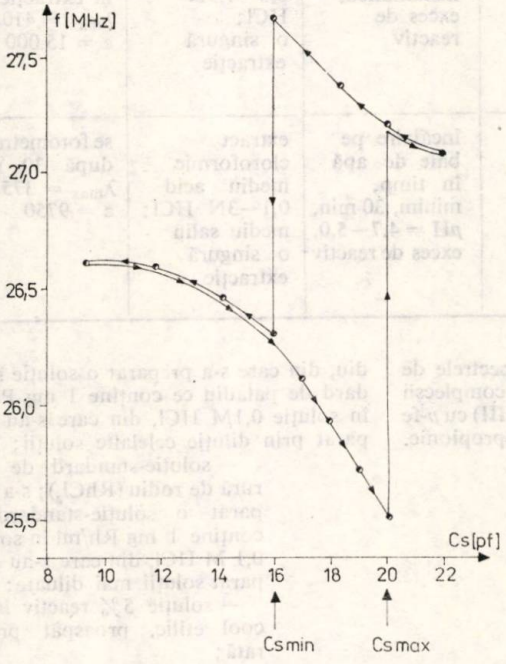


Fig. 8. Frecvenţa de oscilaţie în funcţie de valoarea capacităţii din circuitul de cuplaj şi adaptare de sarcină.

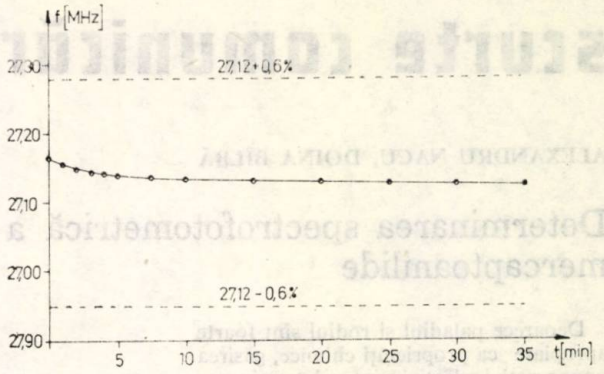


Fig. 9. Variaţia frecvenţei de oscilaţie în timp.

În vederea încadrării în banda industrială de frecvenţe de 27,12 MHz$\pm$0,6%, s-au urmărit variaţia frecvenţei de oscilaţie în timp, de la punerea în funcţiune pînă la stabilirea regimului termic de funcţionare a triodei oscilatoare (fig. 8), şi saltul de frecvenţă la aprinderea torţei. Din figura 9 se pot observa descreşterea monotonă în timp a frecvenţei de oscilaţie şi atingerea regimului termic după aproximativ 30 min. După acest interval de timp, frecvenţa variază cu maximum $\pm$0,005 MHz faţă de o frecvenţă centrală (în cazul de faţă 27,11 MHz). Luîndu-se în considerare şi creşterea de frecvenţă cu 0,07 MHz în momentul aprinderii torţei, se poate constata o încadrare foarte bună în banda de frecvenţe menţionată.

Bibliografie

1. ZANDER, A. T., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 1 139 A.
2. BABAT, G. I. J. Inst. Elect. Engrs. (London), **94**, 1947, p. 27.
3. REED, T. B., J. Appl. Phys., **32**, 1961, p. 821.
4. REED, T. B., J. Appl. Phys, **32**, 1961, p. 2 534.
5. REED, T. B. International Science and Technology, **42**, iun, 1962.
6. MAVRODINEANU, R. şi HUGES, R. C. Spectr. Acta, **19**, 1963, p. 1 309.
7. GREENFIELD, S. JONES. I. L. şi BERRY, C. T. Analyst, **89**, 1964, p. 713.
8. WENDT, R. H. şi FASSEL, V. A., Anal. Chem., **37**, 1965, p. 920.
9. SHERMAN, C. şi McCOY, J. F., J. Appl. Phys., **36**, 1965, p. 2 080.
10. SEEMANN, G. R., PENFOLD, A. S. şi THORNTON, J. A. J. Appl. Phys. **39**, 1968, p. 340.
11. CONTAXES, N. şi HATCH, A. J., J. Appl. Phys., **40**, 1969, p. 3 548.
12. BOUMANS, P. W. J. M., DE BOER, F. J. şi DE RUITER, J. W. Philips. Tech. Rev., **33**, 1972, p. 50.
13. ALLEMAND, C. D. şi BARNES, R. M., Spectr. Acta, 33, 1978, p. 513.
14. FASSEL, V. A. Anal. Chem., **46**, 1974, 1155A.
15. CRISTESCU, G. D. şi GRIGOROVICI, R. An. Acad. R.P.R., **3**, 1949, p. 3.
16. NICOLAU, E. „Măsurări în radiotehnică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956.

Intrat în redacţie: 22.II.1988

scurte comunicări

ALEXANDRU NACU, DOINA BÎLBĂ

Determinarea spectrofotometrică a rodiului şi paladiului cu ajutorul unor mercaptoanilide

Deoarece paladiul şi rodiul sînt foarte apropiate ca proprietăţi chimice, găsirea unor reactivi selectivi pentru determinarea lor în amestec constituie o problemă analitică dificilă.

Dintre metodele spectrometrice utilizate pentru analiza unor elemente platinice, bazate pe proprietăţi diferenţiate, se menţionează utilizarea acidului tioglicolic şi a 2-dimetilamino-enandiolului pentru determinarea Pd(II) şi Rh(III) [1] şi determinarea Ru(III), Rh(III) şi Ir(III) cu ajutorul α- benzoilmonoximei [2] (diferenţa de temperatură). O serie de metode se bazează pe formarea unor complecşi a căror solubilitate este diferenţiată la *p*H-uri diferite, de exemplu utilizarea acetotioacetanilidei [3,4]. Determinarea spectrometrică a Rh(III) alături de Pd(II) cu ajutorul 2-oxifenilazo-β-naftolului se bazează pe interacţiunea diferită a acestor elemente în mediu de acid sulfuric [5].

Dintre mercaptoanilidele sintetizate şi utilizate în analiză [6], s-a studiat în acest scop *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic. Reactivul a fost folosit pentru determinarea spectrofotometrică a Pd(II) cu rezultate foarte bune [7]

Date experimentale

1. *Condiţiile de formare, extracţie şi fotometrare a complecşilor de paladiu şi rodiu*

Formarea complexului Pd(II) cu *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic poate avea loc în mediu slab alcalin, neutru şi acid. Domeniul optim de formare şi extracţie a complexului este încadrat în intervalul de aciditate 0,1—1,5 N HCl sau H_2SO_4, utilizîndu-se ca solvent de extracţie cloroformul.

Formarea complexului are loc cu o viteză foarte mare, aproape instantaneu. Caracteristicile spectrale, condiţiile de extracţie şi de fotometrare sînt prezentate în tabelul 1.

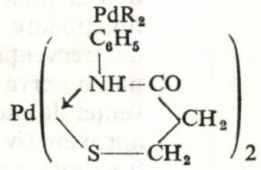
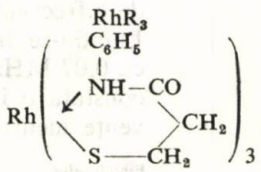
Condiţiile de formare, extracţie şi fotometrare a complexului de rodiu sînt diferite de cele ale complexului Pd(II).

Complexul Rh(III) cu reactivul se formează numai la încălzire pe baie de apă, timpul minim de încălzire fiind de 30 min, iar *p*H-ul optim de formare a complexului este cuprins în intervalul 4,7—5,0. Maximul absorbanţei se obţine la un exces de reactiv ce întrece de şase ori raportul stoichiometric de combinare şi se obţine după 30 min. de la extracţie, nemodificîndu-se timp îndelungat. Condiţiile de formare, extracţie şi fotometrare sînt trecute în tabelul 1.

Dr. chim. ALEXANDRU NACU, şi dr. chim. DOINA BÎLBĂ Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

CONDIŢIILE OPTIME DE FORMARE, EXTRACŢIE ŞI CARACTERISTICILE SPECTRALE ALE COMPLECŞILOR DE PALADIU ŞI RODIU

Complexul cu *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic	Condiţii de formare	Condiţii de extracţie	Condiţii de fotometrare. Caracteristici spectrale
	0,5—1,5N HCl instantaneu, exces de reactiv	extract cloroformic 0,5—1,5N HCl; o singură extracţie	se fotometrează după 10 min de la extracţie $\lambda_{max} = 410$ nm $\varepsilon = 15.000$
	încălzire pe baie de apă în timp, minim, 30 min, *p*H = 4,7—5,0, exces de reactiv	extract cloroformic mediu acid 0,1—3N HCl; mediu salin o singură extracţie	se fotometrează după 30 min $\lambda_{max} = 375$ nm $\varepsilon = 9750$

În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbţie moleculară pentru complecşii corespunzători ai Pd(II) şi Rh(III) cu *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic.

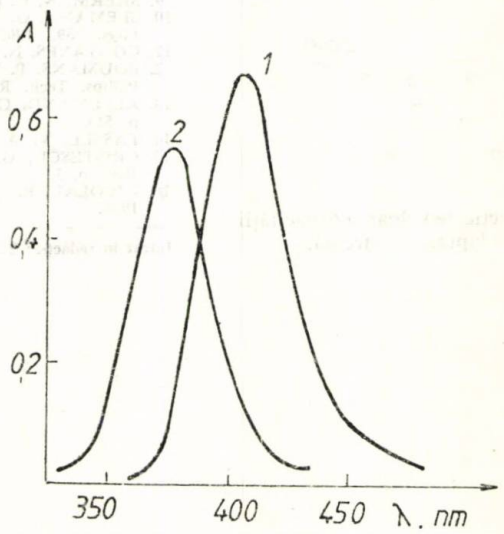


Fig. 1. Spectrele de absorbţie ale complecşilor *Pd*(II) (1) şi Rh(III) (2) cu *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic.

2. *Metodica determinării*

Reactivi şi aparatură:

— soluţie-standard de clorură de paladiu ($PdCl_2$); s-a folosit clorură de paladiu, din care s-a preparat o soluţie standard de paladiu ce conţine 1 mg Pd/ml în soluţie 0,1M HCl, din care s-au preparat prin diluţie celelalte soluţii;

— soluţie-standard de clorură de rodiu ($RhCl_3$); s-a preparat o soluţie-standard ce conţine 1 mg Rh/ml în soluţie 0,1 M HCl, din care s-au preparat soluţii mai diluate;

— soluţie 5% reactiv în alcool etilic, proaspăt preparată;

— cloroform p.a.;

— soluţie-tampon acid acetic-acetat de sodiu (*p*H = = 5,0);

— pîlnii de separare;

— spectrofotometru sau fotocolorimetru.

La un volum de 10—15 ml soluţie conţinînd 2—140 μg Pd(II) şi 10—250 μg Rh(III), în HCl 0,1 M, se adaugă 1 ml soluţie reactiv, se agită cîteva secunde şi după 10 min. se extrage combinaţia formată cu 10 ml cloroform. Absorbanţa extractului separat de soluţia apoasă se măsoară faţă de cloroform la 410 nm, după 10 min. de la extracţie.

Faza apoasă se neutralizează cu NaOH, se adaugă 5 ml soluţie-tampon *p*H = 5 şi 1 ml reactiv. Se fierbe pe baie de apă circa 30 min. După răcire, se extrage complexul rodiului cu 10 ml cloroform. După alte

3
0 min. se măsoară absorbanţa extractului cloroformic la 375 nm.

Legea lui Lambert-Beer se verifică în cazul Pd(II) în domeniul de concentraţie de la 0,2—14 μg/ml, iar în cazul Rh(III) între 2—20 μg/ml.

3. *Influenţa raportului Pd(II) : Rh(III) asupra determinării rodiului*

Deoarece scopul principal al lucrării a fost de a elabora o metodă de determinare a rodiului în prezenţa paladiului, s-a studiat în ce măsură raportul Pd:Rh influenţează determinarea (tabelul 2).

Se observă că rodiul se poate determina în prezenţa paladiului chiar la un raport Pd:Rh = 10:1, cu o eroare de circa 2%. Acest raport nu influenţează nici asupra determinării paladiului.

Tabelul 2

INFLUENŢA RAPORTULUI Pd:Rh ASUPRA DETERMINĂRII RODIULUI

Raport Pd:Rh	Cantitatea de Rh adăugată iniţial, μg/ml	Cantitatea de Rh găsită, μg/ml
1:1	50,0	49,8
3:1	50,0	49,6
6:1	50,0	49,6
10:1	50,0	49,0

Concluzii

A fost elaborată o metodă de determinare spectrofotometrică a rodiului şi paladiului în amestec, prin fotometrarea extractelor cloroformice ale complecşilor acestor elemente cu *p*-fenetidida acidului 1-mercaptopropionic.

Metoda se caracterizează prin sensibilitate, selectivitate şi exactitate ridicată.

Bibliografie

1. GINZBURG, S. I., EZERSKAIA, N. A., PROKOFIEVA, I. V. „Analiticeskaia himia platinovîh metalov", Nauka, Moskva, 1970, p. 280.
2. VOLKOVA, G. V. şi VAISBURG, A. G. Zav. lab., 1, 1977, p. 25.
3. PAL, TARASANKAR şi DAS, JYOTIRMOY Chem. Anal., 29, nr. 2, 1984, p. 177.
4. PAL, TARASANKAR şi DAS, JYOTIRMOY Talanta, 30, 1983, nr. 7, p. 519.
5. SAVOSTINA, V. M., SPIGUN, O. A., CEBRIKOVA' T. V. J. analit. him., 37, nr. 2, 1982. p. 285.
6. NACU, AL. şi NACU, D. An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, XIII, 1967, p. 29.
7. NACU, AL. şi NACU, D. — Rev. Chim (Bucureşti) nr, 28, 11, 1977, p. 1 091.

Intrat în redacţie 24. V. 1988.

RADU Z. TUDOSE, HOCINE KADI

Determinarea experimentală a vitezei locale de uscare pe conturul unei sfere

În lucrări anterioare s-a stabilit mecanismul uscării straturilor granulare scăldate pe suprafaţă de un agent termic gazos [1—4]. S-au folosit, în acest scop, materiale de diverse granulaţii şi modele analoage formate din capilare cu diametre diferite [5].

Pe baza unui model matematic, s-au calculat distribuţia umidităţii, timpul şi viteza de uscare a unei granule poroase sferice. Teoria a fost verificată de datele experimentale obţinute cu granule ceramice cu porozitatea de 21—49% şi diametre cuprinse între 4,70 şi 4,90 cm [6, 7].

Viteza de uscare a granulelor cu porozitate mare prezintă trei perioade distincte: una cu viteză constantă şi două cu viteză continuu descrescătoare [6]. Viteza agentului termic influenţează viteza procesului, în principal, în perioada de uscare cu viteză constantă. În această perioadă, umiditatea se evaporă de pe suprafaţa exterioară a granulei, rezistenţa procesului fiind concentrată în stratul-limită gazos. Suprafaţa este alimentată cu umiditate prin migrarea acesteia din interior, sub acţiunea forţelor de capilaritate. În perioadele cu viteză descrescătoare, frontul de evaporare se deplasează spre interiorul granulei, la rezistenţa stratului-limită exterior, adăugîndu-se rezistenţa, continuu crescătoare, la difuziunea internă a vaporilor.

Viteza de uscare calculată, precum şi cea determinată experimental, reprezintă valori medii. Modificările din stratul-limită ce înconjoară sfera influenţează viteza locală de uscare. În lucrare se urmăresc modificările vitezei de uscare pe conturul unei sfere în funcţie de coordonata azimutală.

Cercetările experimentale s-au efectuat cu un model analog, format din două capilare gradate, de lungimi diferite, cu diametre de 0,49 şi 1,00 mm, montat într-o sferă transparentă. Sfera, formată din două părţi demontabile, a fost confecţionată din polimetacrilat de metil. Ansamblul de capilare s-a montat în interiorul sferei, cu capătul capilarei de diametru mic scos pînă la nivelul suprafeţei exterioare a sferei (fig. 1). Lichidul din capilare s-a evaporat numai prin capătul ce străbate peretele sferei spre exterior, în care ascensiunea este mai mare. La începutul determinărilor ambele capilare au fost umplute cu lichid. Deşi umiditatea se evaporă numai prin capătul capilarei *a* (fig. 2), nivelul lichidului variază în capilara *b*. Cantitatea de lichid îndepărtată se obţine pe baza măsurătorilor de nivel al lichidului din capilara *b*. Diferenţa între nivelul lichidului din capilare creşte pînă se atinge valoarea ΔH:

$$\Delta H = \frac{4\sigma\cos\varphi}{\rho g}\left[\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right]$$

pentru $d_1 < d_2$

în care σ este tensiunea superficială, φ — unghiul de udare a sticlei, ρ — densitatea lichidului şi g—acceleraţia gravitaţiei. Din acest moment ΔH = ct., nivelul lichidului începe să scadă în ambele capilare şi, în consecinţă, începe să scadă viteza de evaporare (uscare).

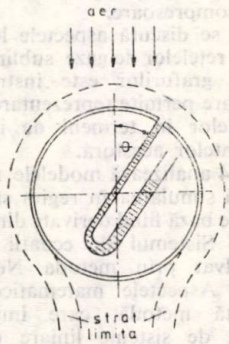


Fig. 1

Determinările experimentale au fost efectuate cu o instalaţie de laborator, formată dintr-o conductă cu circuit închis, cu diametrul de 150 mm, pe traseul căreia sînt inserate: un ventilator, o cameră de încălzire a aerului, o cameră de testări, confecţionată din sticlă şi aparate de măsură şi reglare a principalilor parametri.

Sfera, cu modelul analog, a fost montată pe un suport în camera de testare. Poziţia sferei a fost modificată de la o încercare la alta în aşa fel încît unghiul θ, conform figurii 1, a luat valori cuprinse între 0 şi 130°C, în raport cu direcţia de curgere a aerului. La unghiuri mai mari de 130°C, experimentările nu au putut fi efectuate din cauza expulzării lichidului din capilare. Evacuarea lichidului este favorizată şi de scăderea presiunii în stratul-limită în zona de aval a sferei.

S-au făcut determinări cu apă şi alcool etilic, la temperatura aerului de 45,5°C şi viteze de 3,75 şi 4,70 m/s.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 3 şi 4. Viteza locală de uscare (evaporare) variază pe conturul sferei în funcţie de coordonata

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. HOCINE KADI — Algeria.

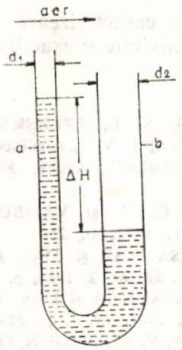


Fig. 2.

azimutală (unghiul θ). Indiferent de natura lichidului şi viteza gazului, viteza de uscare prezintă un maxim la un unghi de 90°C faţă de direcţia de curgere a gazului. Viteza gazului influenţează viteza de uscare, întrucît rezistenţa procesului este concentrată în stratul-limită exterior (evaporarea are loc la nivelul suprafeţei sferei).

La uscarea unei sfere poroase, evaporarea, în perioada cu viteză constantă, are loc pe întreaga suprafaţă şi conţinutul de umiditate din stratul-limită gazos creşte pe conturul sferei, în sensul curgerii. Forţa motrice a procesului de difuziune externă — diferenţa dintre presiunile parţiale ale vaporilor — scade cu creşterea unghiului θ, respectiv, în funcţie de coordonata azimutală. Scăderea influenţează viteza procesului.

Experimentările realizate cu modelul format din două capilare au fost avantajate de faptul că forţa motrice a procesului fizic a rămas constantă pe conturul sferei, în funcţie de unghiul θ. Datele obţinute în astfel de condiţii dau informaţii foarte precise asupra rezistenţelor locale din stratul-limită, respectiv, asupra structurii stratului-limită.

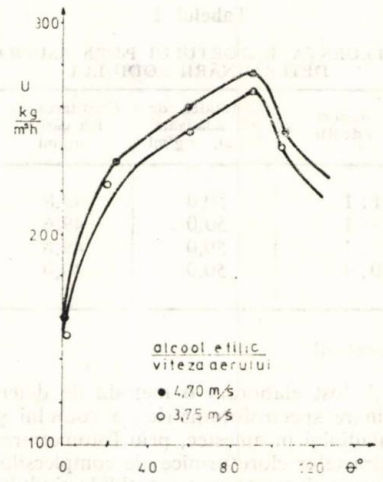


Fig. 3.

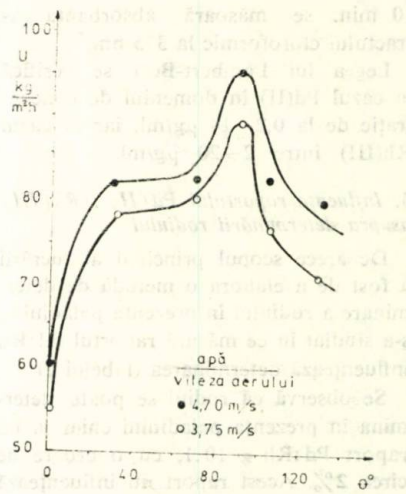


Fig. 4.

Au fost încercate mai multe modelări matematice, plecînd de la ecuaţia diferenţială a difuziunii convective.

Bibliografie

1. TUDOSE, R. Z. şi CRISTIAN, G., Rev. Chim (Bucureşti), **25**, nr. 6, 1974, p. 456.
2. TUDOSE, R. Z. şi CRISTIAN, G., Bul. Inst. Politehnic — Iaşi, XXI (XXIV), nr. 3—4, 1974, p. 25.
3. TUDOSE, R. Z. şi CRISTIAN, G., Bul. Inst. Politehnic — Iaşi, XXI(XXVII), nr. 1—2l 1977, p. 47.
4. TUDOSE, R. Z. şi CRISTIAN, G., „Dring, 80", 2, Preceedings of the second International Symposium, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1980, p. 43.
5. TUDOSE, R. Z. şi CRISTIAN, G., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6,1977, p. 555.
6. KADI, H., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iaşi, 1983.
7. TUDOSE, R. Z. şi KADI, H., Rev. Roum. de Chimie, **32**, nr. 8, 1987, p. 807.

Intrat în redacţie: 26.II.1988

recenzii

A. J. OSIADACZ: Simulation and Analysis of Gas Networks. **Simularea şi analiza reţelelor de gaze.** E. § F.N. Spon, London, 1987.

Este cunoscut faptul că sistemele de transport şi distribuţie a gazelor constituie reţele complexe, care operează într-un domeniu larg de presiune. Există numeroase probleme în proiectarea şi exploatarea acestor reţele de gaze, dintre care se pot menţiona: asigurarea corespunzătoare cu gaze a consumatorilor, costuri de operare economice etc.

Funcţionarea corespunzătoare (optimă în raport cu un anumit criteriu) a reţelelor complexe de gaze poate fi realizată prin simulare pe modele adecvate. Cartea de faţă are ca scop prezentarea problemelor implicate în simularea reţelelor de gaze, atît la funcţionare în stare staţionară, cît şi nestaţionară. Regimul staţionar este modelat prin sisteme de ecuaţii algebrice, în general neliniare. În multe cazuri este însă necesară utilizarea modelelor dinamice (nestaţionare), ca, de exemplu, pentru simularea „răspunsului" reţelei de gaze la diferite perturbaţii. Desigur, este de menţionat că, în general, datorită complexităţii modelului, simularea trebuie efectuată cu ajutorul calculatorului.

Cele 10 capitole ale cărţii lui A. J. Osiadacz prezintă numeroase aspecte legate de simularea reţelelor de gaze în cele două situaţii.

În capitolul 1 se prezintă un sumar al fundamentelor simulării, respectiv mecanica şi termodinamica fluidelor, iar în capitolul 2 se discută elementele adiacente reţelelor, ca valve, regulatoare de presiune şi compresoare.

În cap. 3 se discută aspectele legate de topologia reţelelor de gaze subliniindu-se că teoria grafurilor este instrumentul adecvat, care permite reprezentarea structurii reţelelor în termeni de incidenţe ale elementelor acestora.

Capitolul 4 analizează modelele matematice pentru simularea în regim staţionar, ecuaţiile de bază fiind derivate din ecuaţia Bernoulli. Sistemul de ecuaţii rezultat este rezolvat prin metoda Newton — Raphson. Aspectele matematice legate de această metodă, care implică şi rezolvarea de sisteme liniare de mari dimensiuni (cu o matrice a coeficienţilor rară) sînt discutate în capitolul 5.

Metodele şi algoritmii de simulare în stare staţionară sînt analizaţi în capitolul 6. Capitolele 7—9 tratează problemele de simulare în regim nestaţionar. Acestea implică sisteme de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale, pentru care se prezintă o serie de metode numerice de rezolvare.

Ultimul capitol este consacrat prezentării programului de calculator denumit IGFA (Interactive Gas Flow Analysis) ca un exemplu de program de simulare a reţelelor de gaze. Sînt de menţionat facilităţi de terminale grafice, „hard copy", moduri de lucru interactiv, opţiuni etc.

Cartea reflectă experienţa autorului în probleme de simulare a reţelelor de gaze, constituind un material foarte util pentru toţi cei preocupaţi de proiectarea şi exploatarea acestora. Nivelul matematic ridicat, tratarea modernă şi forma de prezentare asigură cărţii un standard înalt. Cartea este utilă şi specialiştilor din alte domenii, care implică reţele de conducte de fluide, desigur, industria chimică şi petrochimică în primul rînd.

D. GEANĂ

BIOTEHNOLOGIE

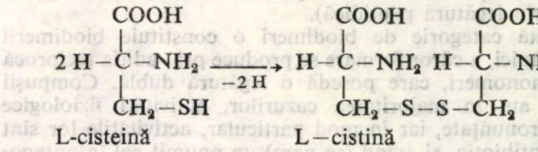
Biodimerizare. II

Formarea unor compuşi naturali, în care se recunosc relativ uşor două componente structurale identice sau foarte apropiate, este un fenomen, pe cît de frecvent, pe atît de divers. Acest fapt (marea diversitate a situaţiilor în care apare biodimerizarea) face necesară o tentativă de a surprinde un anumit sens al acestui proces, o anumită logică a existenţei sale. Din acest punct de vedere, biodimerizările, în principiu, sînt de două tipuri:

a) biodimerizări propriu-zise, care constituie procese încheiate şi caracterizate prin faptul că dimerizarea este un proces fără perspectiva continuării, structura dimerului excluzînd un mecanism de continuare (sau, în orice caz, făcîndu-l aproape imposibil);

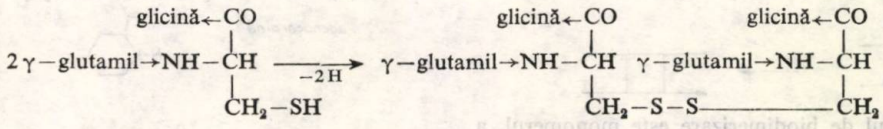
b) biodimerizări atipice, care, spre deosebire de precedentele, constituie o etapă intermediară într-un proces, care abia începe (biopolimerizarea); asemenea biodimerizări, de cele mai multe ori, constituie etapa formării unei structuri repetitive (un asemenea proces îşi datoreşte în principal existenţa principiului monomerismului dimeric pe care, de altfel, îl şi ilustrează). O asemenea situaţie (b) este foarte caracteristică, de exemplu, edificării structurilor polizaharidelor structurale de tip parietal. În aceste cazuri, formarea aşa-zisului dimer, care în realitate este adevăratul monomer, nu constituie decît actul iniţial al biopolimerizării. Este situaţia formării celobiozei, chitobiozamin-acetatului, laminaribiozei, manobiozei, xilobiozei, arabobiozei, galactobiozei etc., deja binecunoscute ca unităţi structurale ale celulozei, chitinei, laminarinei, mananilor, xilanilor, arabanilor, galactanilor etc. Asupra acestei situaţii, care constituie o etapă în formarea biopolimerilor, nu se insistă pentru moment, deoarece este în general suficient cunoscută, atît din punct de vedere al mecanismului, cît şi al finalităţilor sale fiziologice. Odată cu înţelegerea necesităţii existenţei unui polimer, implicit se înţelege şi necesitatea monomerului chiar dacă structura acestuia este ceva mai complicată (adică dimeră). Nu acelaşi lucru se poate spune în privinţa celeilalte categorii de biodimeri, decît în situaţii destul de rare. În general, formarea lor apare, cel puţin în momentul de faţă, ca o manifestare curioasă a tendinţei de apariţie a structurilor simetrice (deşi unii biodimeri o au, dar foarte rar, însă au şi structuri asimetrice). Examinarea acestor situaţii de biodimerizare este cu atît mai interesantă, cu cît, din punct de vedere structural, aceşti biodimeri se dovedesc structuri definitive, a căror transformare ulterioară pe calea procesului biopolimerizării pare exclusă. Examinarea principalelor cazuri de existenţă a unor asemenea biodimeri va contribui desigur la formarea unei imagini, dacă nu complete, cel puţin corecte. În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva situaţii de acest gen.

A. Formarea unor dimeri prin reacţia altor grupe funcţionale decît a celor specializate în procesul formării biopolimerului. O asemenea situaţie se întîlneşte în cazul dimerizării oxidative a L-cisteinei, la L-cistină:



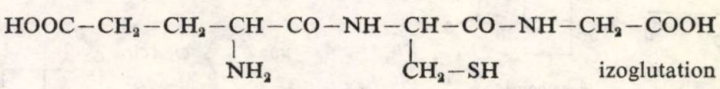
L-cisteină L-cistină

În această situaţie, formarea dimerului este consecinţa şi nu mobilul procesului biochimic, aminoacidul avînd numai calitatea de purtător solubil al grupei — SH, prin a cărei reacţie se realizează un reglaj foarte bun al potenţialului redox al mediului biologic respectiv. De altfel, acest tip de dimerizare se mai repetă, în acelaşi scop (numai că mult mai evident), în cazul unui derivat peptidic al L-cisteinei, şi anume în cazul glutationului (γ-glutamil, -cisteinil-glicină):

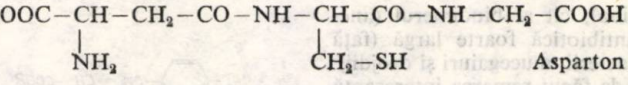


Glutation. redus Glutation oxidat

În calitate de partener redox, glutationul participă, nu numai la menţinerea potenţialului redox, dar şi la anumite procese enzimatice de oxidoreducere, jucînd chiar rolul de coenzimă (în cazul glioxalazei, de exemplu). Există posibilităţi de substituţie reciprocă (în asemenea situaţii) între glutation şi L-cisteină sau între glutation şi o altă tripeptidă (izoglutation sau asparton):



izoglutation

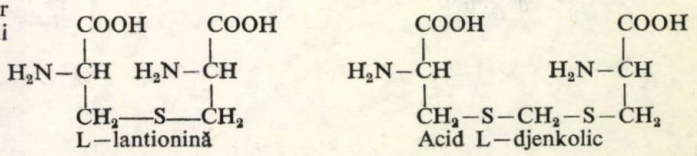


Asparton

După cum se observă în cele două peptide, legătura γ-peptidică este înlocuită cu legătura „normală". În toate aceste situaţii, însă, esenţa dimerizării rămîne procesul redox:

$$2\,R-SH \leftrightarrows R-S-S-R+2\,H$$

Trebuie precizat că, dacă în acest caz, procesul redox este scopul, iar formarea dimerului consecinţa, există şi situaţia inversă, (în cazul realizării structurilor proteice) cînd procesul redox este mijlocul de formare a unei structuri, scopul fiind structura. Cazul cheratinei şi realizarea, în general, a structurilor de gradul III şi IV a proteinelor constituie o argumentaţie suficientă în acest sens. Există, însă, tot în categoria compuşilor de dimerizare a cistinei, unii compuşi care pot fi consideraţi dimeri, nu în mod strict din punctul de vedere al structurii, ci al felului în care se formează. Este vorba de L-lantionină şi acidul L-djenkolic, ambii derivaţi de la L-cisteină: primul prin eliminare de H_2S, cel de-al doilea prin condensare cu aldehida formică (condensarea grupărilor —SH cu CH_2O se mai întîlneşte şi în alte situaţii):

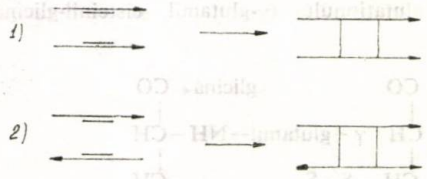


L-lantionină Acid L-djenkolic

Ambii compuşi au un rol strict structural. În această ordine de idei, este interesant de reţinut faptul că cei doi compuşi

se bucură de un statut de monomer, ei formîndu-se înainte de încorporare în structurile polipeptidice (deci, ca unităţi) şi eliberîndu-se din acestea la proteoliză (deci, îşi menţin şi în această situaţie individualitatea). Aceasta sugerează faptul că este cazul unei noi manifestări (limitate) a principiului monomerismului binar. Dimerul cu funcţie de monomer (bifuncţional şi deci reticulant) se formează prin legături secundare faţă de sensul biopolicondensării (ce se poate defini prin legătura peptidică).

B. O altă categorie de biodimeri o constituie biodimerii ciclobutanici, a căror formare se produce prin adiţia reciprocă a doi monomeri, care posedă o legătură dublă. Compuşii formaţi au, în majoritatea cazurilor, activităţi fiziologice foarte pronunţate, iar în mod particular, activităţile lor sînt de tip antibiotic, ei avînd (se pare) un anumit rol în antagonismul producătorilor cu anumite categorii de eventuali agresori. Din această grupare fac parte unele antibiotice vegetale şi unii alcaliozi. Este interesant de semnalat faptul că reacţiile de formare a derivaţilor naturali ai ciclobutanului pot decurge după două scheme: 1) adiţie în sistem paralel şi 2) adiţie în sistem antiparalel:

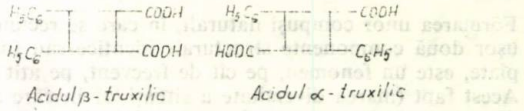


Hotărîtor pentru tipul de biodimerizare este monomerul, a cărui structură constituie factorul limitativ cu cea mai mare pondere. Acestuia îi urmează condiţiile de reacţie, în funcţie de care se poate selecţiona posibilitatea cea mai convenabilă. Unii monomeri, cum este, de exemplu, protoanemonina, prezentă în *Anemone pulsatila* sau *pratensis*, precum şi în foarte multe *Ranunculaceae*, nu se dimerizează decît în sistem paralel (1); produsul rezultat, anemonina, se formează chiar în soluţie apoasă, în prezenţa aerului (ceea ce sugerează o iniţiere de tip peroxidic a procesului):

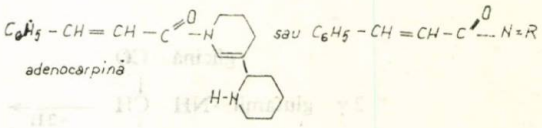
Atît monomerul (protoanemonina), cît şi biodimerul (anemonina) manifestă activitate antibiotică foarte largă (faţă de bacterii gram-pozitive, micobacterii, mucegaiuri şi drojdii). În privinţa acestui proces, ar fi de făcut remarca interesantă că, deşi monomerul are o structură dienică, reacţia este de tip 1, 2 şi că despre o reacţie de tip 1, 4 nu există nici o semnalare. Produsul de reacţie conţine două legături duble izolate şi o structură ciclobutanică, a cărei nesaturare echivalentă trebuie considerată cînd se urmăreşte efectul antibiotic. În fine, produsul de reacţie, un spiran, permite existenţa a două forme izomere. Este important să se reţină că în planta *Erythronium americanum* există un izomer hidrogenat al protoanemoninei, la care legătura dublă metilenică exociclică este plasată, nu în poziţia 4, ci în poziţia 2 (legătura dublă endociclică fiind cea care dispare). Compusul manifestă exact acelaşi spectru al activităţii antibiotice (bacterii gram-pozitive, micobacterii, mucegaiuri şi drojdii), deci, pentru acest efect (antibiotic), nici legătura dublă endociclică şi nici poziţia celei exociclice nu sînt esenţiale. În schimb, această structură este, în prealabil, mai puţin favorabilă biodimerizării (pînă în prezent nu se descrie un asemenea proces):

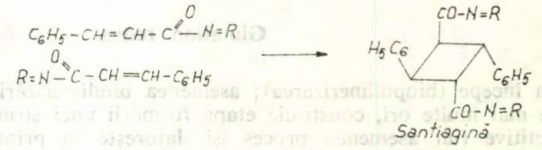
Izoprotodihidroanemonină

Structura unor monomeri, cum ar fi acidul cinamic, admite ambele tipuri de reacţie. Se cunosc în natură, atît derivaţi ai sistemului de biodimerizare antiparalel, respectiv derivaţi ai acidului α-truxilic, cît şi ai sistemului de biodimerizare paralel, respectiv derivaţi ai acidului β-truxilic:

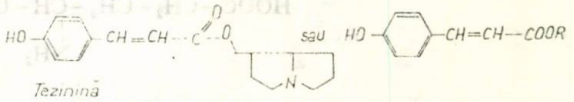


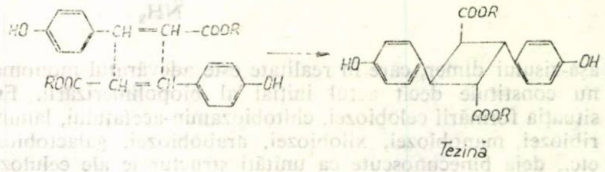
O comportare asemănătoare o are şi acidul *p*-hidroxicinamic. Totuşi, derivaţii funcţionali ai acestor acizi dicarboxilici ai ciclobutanului (alcaloizi bine cunoscuţi), fie că sînt esteri (cazul tezinei), fie că sînt amide (cazul santiaginei), au la bază structura acidului α-truxilic. În *Adenocarpus complicatus* şi *foliosus* se găsesc, atît derivaţii amidici ai acidului cinamic (adenocarpina), cît şi cei ai acidului α-truxilic (santiagina), ceea ce demonstrează biodimerizarea de tip antiparalel:





Asemănătoare este şi comportarea acidului *p*-hidroxicinamic, al cărui derivat esteric (tezinina), se regăseşte, alături de dimerul său (tezina), în planta *Thesium minikwitzianum*:





Este interesantă, la aceşti 2 alcaloizi ciclobutanici, formarea lor din doi acizi, care, prin adiţie de NH_3, conduc la doi aminoacizi codificabili de mare importanţă (fenilalanina şi tirozina). Această legătură cu metabolismul azotului pare să nu fie chiar întîmplătoare, formarea respectivilor acizi prin dezaminare fiind una dintre posibilităţile cele mai importante. Există, însă, şi situaţii în care legătura dublă de formare a structurii ciclobutanice, deşi face parte dintr-un ciclu, participă la procesul dimerizării. Un asemenea caz îl constituie cumarina, care poate fi considerată ca derivînd, prin ciclizare, de la acidul *o*-hidroxicinamic. Asemenea fotodimerizări se cunosc şi decurg, în funcţie de condiţiile de reacţie, după ambele scheme, dar pînă în prezent nu au fost identificate în vreun biosistem, deşi există multe cumarine în natură.

M.Z.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Firme cu profil de inginerie, contractare și construcție din domeniul îngrășămintelor chimice de tip NPK

Cele mai multe comenzi pentru instalații de NPK provin din țări ca India și R. P. Chineză. De exemplu, din 91 de proiecte de instalații de îngrășăminte chimice cu azot, înregistrate în prezent spre a fi realizate, 42 sînt pentru regiunea Asiei, reprezentînd o capacitate totală de 8,4 mil. t/an (N), la care se adaugă 875 000 t/an acid azotic; restul țărilor lumii au o capacitate de 17,8 mil. t/an (N) și 2,86 mil. t/an HNO_3. În cazul proiectelor din domeniul îngrășămintelor cu fosfor, 16 din cele 19 proiecte în lucru, reprezentînd 1,41 mil. t/an (P_2O_5), se află în Asia, totalul capacităților de NPK fiind de 2,86 mil. t/an produs.

În perioada actuală, tehnologia de fabricație reprezintă o latură redusă a activității contractuale. Ceea ce interesează cel mai mult țările industrializate (inclusiv S.U.A. și Canada) sînt tehnologiile de depozitare a deșeurilor și de tratare a apelor reziduale. În cele ce urmează sînt prezentate cîteva firme care activează în domeniul îngrășămintelor chimice.

DAVY McKEE este una dintre cele mai mari firme de inginerie și construcții din lume. Activitatea principală o constituie proiectarea, ingineria și construcțiile de instalații complete din industria chimică.

O altă latură a activității firmei constă în proiectarea și realizarea de echipamente specializate, ca de exemplu, macarale, sisteme de manipulare și ridicare. În profilul său se regăsesc domeniile: chimie, petrochimie, polimeri, gaze, extracția țițeiului și a gazelor off shore, rafinarea țițeiului, combustibili sintetici, alimente, farmaceutice, generatoare de forță, instalații de prelucrare a metalelor.

Tratarea apei și controlul poluării capătă importanță din ce în ce mai mare în activitățile firmei. Din totalul de 16 300 persoane cît sînt folosite în birourile sale din Anglia, S.U.A., Belgia, R. F. Germania, Franța, Argentina, Australia și Africa de Sud, în domeniul ingineriei și activității de construcție activează 12 200 persoane, ingineri și tehnicieni. Potrivit afirmațiilor firmei, ea are cel mai larg profil de procese tehnologice, inginerie și construcții și oferă cele mai complete servicii, de la studii de fezabilitate la inginerie, consulting, managementul proiectelor de mare anvergură, inclusiv contractarea, antrepriza generală, pregătirea personalului, operarea instalațiilor, oriunde în lume.

Ea încheie acorduri financiare pentru marile proiecte, avînd o experiență de peste 20 de ani în acordare de asistență, în domeniul planificării și al creditelor bancare.

Firma participă la acțiuni de dezvoltare, fie individual, fie în cooperare cu alte firme. Posedă un portofoliu bogat de cercetări și dezvoltări proprii care o ajută să se mențină, continuu, la nivel competitiv.

Din anul 1982, filiala din S.U.A. colaborează cu Institutul din Florida, pentru cercetări în domeniul fosfaților (FIPR), în vederea valorificării fosfogipsului. Obiectivele acestei colaborări au constat în dezvoltarea unui proces pentru descompunerea termică a fosfogipsului și obținerea de H_2SO_4, de calitate comercială și a unui reziduu solid. Procesul a stat la baza proiectării unei instalații-pilot, în anul 1985, amplasate în localitatea Freeport, și care va intra în curînd în funcțiune.

LURGI AG. Activitățile firmei Lurgi sînt legate de tehnologie, procedee, inginerie și contractare de construcții de instalații cu profil de exploatare de materii prime, energie, protecția mediului înconjurător. În anul 1984, firma Lurgi a fost încorporată Metalgesellschaft AG Group. Astăzi, firma Lurgi are 17 filiale în Europa și în alte continente, inclusiv agenții și oficii de reprezentanță în mai mult de 40 de țări. Serviciile oferite de firmă includ:

— proiectare, aprovizionare și construcții de instalații complete, „la cheie", pentru toate sectoarele industriale, inclusiv infrastructura acestora;

— consulting, inginerie, activități de management;

— studii de fezabilitate, oferte, procurare de echipament pentru controlul calității, construcția și punerea în funcțiune a instalațiilor, teste de garanție, asistență tehnică și instruirea personalului;

— acorduri financiare naționale sau multinaționale pentru realizarea proiectelor industriale;

— testarea materiilor prime și a produselor, pentru stabilirea gradului lor de folosință și a celui mai eficient mod de utilizare;

— acordare de licențe pentru procese și echipamente;

— dezvoltarea instalațiilor, proiectare, construcție, montajul utilajelor, management și marketing corespunzător produselor finale.

Firma Lurgi recurge, în mod curent, la serviciile a 4 400 de persoane, din care 3 800 se găsesc la baza din Frankfurt; inginerii formează 3 800 din total. Firma are centrul propriu de cercetare-dezvoltare unde lucrează 400 de persoane aici, se găsesc și 100 instalații-pilot dispuse pe o suprafață de teren de 60 000 m², amplasate tot la Frankfurt.

Dintre departamentele firmei se remarcă Divizia de chimie anorganică, care cuprinde producția, recuperarea și tratarea produselor chimice grele (îngrășăminte chimice, acid fosforic, acid sulfuric, acid clorhidric, sodă caustică soluție și agenți de înălbire).

Divizia de Sisteme de control al poluării aerului se ocupă de colectarea poluanților gazoși, ca: SO_2, NO_2Cl, F etc. prin procedee uscate și umede. Divizia tehnologiilor apei, adsorbției și deșeurilor se ocupă de purificarea aerului prin procedee de adsorbție, absorbție, combustie catalitică, tratamentul apei proaspete, al apelor reziduale, al șlamului și al reziduurilor, recuperarea solvenților, tehnologii nucleare.

KREBS CIE SA. Grupul Krebs a fost fondat în anul 1929; astăzi el oferă servicii pentru tehnica minieră, chimie, petrochimie, industria de prelucrare a țițeiului, activitatea sa desfășurîndu-se în mai mult de 50 de țări.

Firma desfășoară o activitate deosebită în domeniul acizilor anorganici și al îngrășămintelor chimice.

Krebs dă mare importanță dezvoltării proceselor tehnologice: rezultatele expertizelor a ajutat firma să-și dezvolte procese tehnologice proprii și să-și îmbunătățească procedeele existente. Gama serviciilor cuprinde: studii de fezabilitate, financiare, de proces, inginerie, proiecte de conducere (cu planificarea și controlul costurilor), procurare, construcții, puneri în funcțiune, instruire, asistență tehnică la operarea instalațiilor.

Diversificarea în domeniul rafinării țițeiului și al produselor petroliere și petrochimice este pusă în legătură cu achiziționarea firmei „Hydrocarbon Engineering", care folosește circa 600 de ingineri și specialiști. Firma este activă pe piața îngrășămintelor cu fosfor.

UHDE GmbH, a apărut în anul 1921, activitatea de bază constituind-o proiectarea și construcția de instalații de acid azotic și de amoniac. De la înființare și pînă în prezent, firma proiectează și construiește instalații pentru toate ramurile de activitate din industria chimică și din alte industrii asociate. Firma are o rețea de asociați în Franța, Marea Britanie, S.U.A. și Brazilia și agenții și oficii de

eprezentare în multe ţări, inclusiv în U.R.S.S., Japonia, Arabia Saudită. Firma dispune de un colectiv de 3 300 de persoane, cu care a construit mai mult de 1 300 de instalaţii în 60 de ţări, din care peste 100 de instalaţii cu profil de amoniac/metanol şi 160 de instalaţii de acid azotic. Activitatea firmei Uhde poate fi regăsită şi în tehnologia petrochimică, în producerea şi purificarea gazelor, obţinerea produselor chimice organice şi anorganice, în controlul poluării.

Uhde activează, în general, ca antreprenor general, pentru proiectele de mare anvergură şi acoperă toate fazele de construcţie, de la studii de fezabilitate, pînă la livrări şi predare „la cheie" a instalaţiilor. După anii '70, strategia de marketing a firmei Uhde a fost orientată către modernizări de instalaţii după criteriul consumului energetic. Astfel, s-a realizat o reducere cu 20% a consumului energetic al instalaţiilor în funcţiune.

Mai mult de 90% din veniturile firmei provin din străinătate. Firma Uhde oferă beneficiarilor săi credite financiare, programe de pregătire a personalului, licenţe proprii sau achiziţionate, precum şi reactorul tip ţeavă de concepţie proprie. Firma are o filială din anul 1978 în India (Uhde India Ltd.), aceasta avînd un profil al activităţii independent profilat mai ales pe inginerie. Cele două firme sînt implicate în realizarea, în India, a 17 proiecte industriale.

JACOBS ENGINEERING GROUP INC. Firma Jacobs activează în domeniul contractării, în vederea construirii, de instalaţii de exploatare a rocilor fosfatice şi de prelucrare a acestora în produse finite. În cadrul firmei centrale, The Phosphate Technical Centre răspunde de dezvoltarea tehnică a proiectelor de fosfaţi pînă la implementarea lor. Serviciile acestui centru includ evaluări miniere, geologice, planificări de exploatări miniere, testări în instalaţii-pilot şi laborator, dezvoltări de procese, proiectare, consulting tehnic. Altă diviziune a firmei, Operations Group, este responsabilă pentru implementarea proiectelor ce includ detalii de inginerie, procurarea echipamentelor, efectuarea lucrărilor de construcţie.

PROIECTS AND DEVELOPMENT INDIA LTD (PDIL)* Firma este subvenţionată de guvernul indian şi îşi desfăşoară activitatea în statul Bihar. Este prima firmă naţională care se ocupă de proiectare tehnologică, consultanţă, cercetare şi dezvoltare în domeniul catalizatorilor. Firma PDIL dispune de 3 478 de salariaţi, asigurînd:

— proiecte de inginerie şi de management;
— cercetări tehnologice în instalaţii-pilot pentru dezvoltarea produselor şi a produselor chimice speciale;
— dezvoltarea şi producţia de catalizatori.

În domeniul îngrăşămintelor chimice, firma este specializată în obţinerea substanţelor fertilizante pe bază de gaze naturale, pentru care asigură proiectarea, procurarea utilajelor, recepţionarea acestora, montarea şi punerea în funcţiune. Firma PDIL diversifică şi completează instalaţii de fabricare a metanolului şi apei grele, de prelucrare a gazelor naturale şi a ţiţeiului, de tratare a apei, şi efectuează controlul calităţii mediului înconjurător.

Sectorul de cercetare-dezvoltare face parte din activitatea centrală a firmei, recunoscută în ţară prin calitatea echipamentelor moderne, experienţa de operare în instalaţii-pilot şi echipa multidisciplinară de specialişti.

PDIL are experienţă în dezvoltarea şi producerea de catalizatori pentru sinteza îngrăşămintelor chimice şi a industriilor conexe. Produce o gamă largă de catalizatori ca de exemplu, pentru desulfurarea gazelor, reformarea primară a acestora şi reformarea secundară la temperatură ridicată şi joasă, conversia CO, metanare, catalizatori pe bază de V_2O_5, dehidrogenare, catalizatori pe suport. A dezvoltat tehnologii pentru obţinerea catalizatorilor de cracare (FCC) pe bază de zeoliţi.

TOYO ENGINEERING CORP. Firma a fost fondată în anul 1961 şi oferă servicii de inginerie. O ramură a acesteia, situată în Tokyo (TEC), proiectează instalaţii pentru multe ramuri industriale. Serviciile firmei sînt diversificate, pînă la realizarea instalaţiilor „la cheie", asigurarea facilităţilor necesare funcţionării acestora, studii diverse, planificare, procurarea de utilaje şi echipamente, construcţii. Birourile (oficiile) firmei sînt răspîndite în multe locuri din întreaga lume, uneori afiliindu-se cu firme locale.

Firma Toyo Engineering Corp. construieşte instalaţii pentru producerea de îngrăşăminte chimice cu azot; oferă, de asemenea, servicii de inginerie pentru dezvoltare, proiectare, studii de fezabilitate, procură materialele necesare construcţiei, folosind pentru această operaţie oficiile sale din străinătate. Asigură efectuarea lucrărilor de construcţie, instruieşte personalul, operează instalaţiile industriale după ce acestea au fost predate beneficiarilor, asigură întreţinerea, asistenţa tehnică la orice nivel, concepe şi pune în practică programe de instruire.

AMMONIA CASALE. A fost înfiinţată în anul 1921 pentru a comercializa procedeul Casale de sinteză a amoniacului şi metanolului; în prezent activează în domeniul tehnologiilor de vîrf destinate realizării şi modernizării instalaţiilor de amoniac şi uree. Procesele tehnologice ale firmei se folosesc în aproape 170 de instalaţii în întreaga lume, licenţele fiind cedate unor firme ca, de exemplu, Foster Wheeler, Humphreays and Glasgow, Davy McKee, Technip, KTI, Lummus şi Lurgi.

Ammonia Casale a lucrat pentru 200 de firme în mai multe ţări: are aplicate 82 de brevete proprii din care 22 protejate în alte ţări.

Firma oferă servicii sub formă de consultaţii în toate fazele unui proiect; proiectează şi dezvoltă procese pe baza brevetelor proprii, procură licenţe, asigură ingineria de bază şi de detaliu, aprovizionează echipamentele şi materialele necesare realizării instalaţiilor industriale.

Anul 1987 a fost un an record în care firma a fost implicată direct în modernizarea convertizoarelor de amoniac în 9 instalaţii industriale de sinteză a amoniacului. În acest domeniu, firma aplică o realizare recentă a ei, care constă în introducerea gazului, axial-radial, în sistemul de distribuire a gazului, ceea ce determină o creştere cu 15% a randamentului în amoniac.

SANTA FE BRAUN. Firma, o filială a companiei Santa Fe International Corp., a fost fondată în anul 1909 şi, de 35 de ani, activează în domeniul îngrăşămintelor chimice. Este una din primele firme importante din lume în activitatea de contractare pentru construire de instalaţii de amoniac, îngrăşăminte chimice complexe, instalaţii petrochimice, de rafinare a ţiţeiului, de exploatare a gazelor naturale, de terminale şi construire de porturi maritime; oferă propriul proces pentru purificarea amoniacului, asigură servicii pentru instalaţiile de uree, de acid azotic, de îngrăşăminte compoundate. Facilităţile de fabricaţie de care se ocupă firma cuprind: vehicularea substanţelor solide, depozitarea în vrac, asigurarea cu utilităţi, tratarea efluenţilor şi deşeurilor solide, depozitarea şi sistemele de recepţie a materiilor prime.

Printre succesele recente ale firmei se numără instalaţia de sinteză a NH_3 pusă recent în funcţiune în Olanda (la firma NSM, localitatea Sluiskil), care are capacitatea proiectată de 1750 t/zi, pe o singură linie de fabricaţie. La această fabrică considerată ca cea mai eficientă instalaţie în funcţiune se garantează un consum de energie mai mic de 6,9 Gcal/t. În conformitate cu noul său program de construcţii, Braun activează în domeniul modernizării instalaţiilor de îngrăşăminte chimice.

FIRMA UTI. Urea Technologies Inc a devenit cunoscută în domeniul construcţiei, ingineriei şi proiectării instalaţiilor de uree încă de la înfiinţarea sa, în anul 1977, de cătreMavrovic Ivo, care este şi autorul procedeului de reciclare a căldurii (Mavrovic Heat Recycle Urea Process).

În anii '60, compania a dezvoltat un nou procedeu de fabricare a ureei, inclusiv un procedeu de tratare a apelor reziduale provenite din fabricaţie, ambele procedee fiind folosite la modernizarea mai multor instalaţii de uree din SUA. În prezent, firma UTI oferă o gamă largă de servicii pentru instalaţiile noi de uree şi pentru cele ce se modernizează.

FIRMA WEATHERLY INC. Firma a fost înfiinţată în anul 1954, iar recent a fost achiziţionată de către Nobel Industries şi încorporată în grupul suedez Nobel Chematur.

Weatherly Inc. este o firmă specializată în proiectarea, construcția și marketingul instalațiilor de acid azotic, azotat de amoniu și îngrășăminte granulate.
În anul 1950, Weatherly a intrat în domeniul industriei îngrășămintelor cu fosfor, prin comercializarea procedeului de granulare a DAP; de atunci, firma a proiectat și a construit mai multe instalații de granulare a azotatului de amoniu, a ureei și a fosfaților.

La începutul anilor '60, Weatherly a dezvoltat un procedeu de obținere a acidului azotic. La mijlocul anilor '60, grupul ce se ocupa de îngrășămintele chimice cu azot și-a extins activitatea comercială, prin introducerea unei noi tehnologii în domeniul sintezei ureei, azotatului de amoniu și soluțiilor de UAN.

În anii '70, Weatherly a organizat o campanie de marketing pentru introducerea sa pe piețele Japoniei, R. S. F. Iugoslavia și Olandei; campania astfel concretizată reprezintă, în prezent, un nou domeniu de activitate a firmei — cel de marketing în domeniul îngrășămintelor chimice. Printre succesele recente ale firmei se numără și contractul pentru realizarea unei instalații de fabricare a acidului azotic cu capacitatea de 200 t/zi, amplasată la Newcastle, Australia; aceasta va fi cea de-a 50-a instalație de acid azotic proiectată de firmă pentru străinătate. Ea face parte din cea de-a treia serie de instalații de acid azotic, construite pe verticală, în care se folosește un singur compresor de înaltă presiune, iar ca rezultat, costurile de investiții sînt mai reduse.

HALDOR TOPSOE A/S. Firma a fost înființată în anul 1940, ocupîndu-se de domeniile cercetării fundamentale, al catalizatorilor, al dezvoltării proceselor tehnologice, al ingineriei și contractării, al realizării instalațiilor și al aprovizionării cu utilajele și echipamentele necesare construirii instalațiilor contractate în acest scop. Firma are peste 700 salariați, care asigură activitatea de proiectare, construcție și reconstrucție a instalațiilor de amoniac și uree în toate țările, ca de exemplu în Bangladesh, Canada, R. P. Chineză, India, Indonezia, Kuwait, Spania, Trinidad, S.U.A., R. F. Germania.

Haldor Topsoe licențiază procesele proprii pentru reformerul tubular de hidrocarburi, reformerul secundar și reformarea autotermică, reformarea în schimbătoare de căldură, conversia, metanarea, sinteza NH_3, sinteza metanolului, a formaldehidei, a gazului reducător, desulfurarea catalitică a gazelor industriale, recuperarea NO_x din efluenții gazoși reziduali prin combustie catalitică și hidroprelucrarea fracțiilor reziduale grele, petroliere.

Grupul Topsoe produce și livrează catalizatori tip HDS pentru desulfurarea materiilor prime de reformare, catalizatori pentru absorbția sulfului, pentru reformarea cu abur a hidrocarburilor, pentru sinteza amoniacului, sinteza metanolului, formaldehidei, catalizatori pentru hidroprocesarea distilatelor și fracțiilor petroliere grele, catalizatori pentru acid sulfuric, catalizatori pentru combustie.

În domeniile catalizatorilor ce interesează îndeosebi sinteza amoniacului și obținerea hidrogenului, firma promovează catalizatori pe bază de cupru în locul celor pe bază de Fe.

Dintre echipamentele firmei Haldor Topsoe fac parte utilajele pentru producerea siliconilor, încălzitoarele electrice, instalațiile de laborator, unitățile de testare a catalizatorilor, instalațiile de descompunere a metanolului pentru obținerea hidrogenului, turnurile tip WSA pentru absorbția și concentrația acidului sulfuric, reformarea cu abur în reactoare tubulare, convertizoarele pentru sinteza amoniacului, boilerele pentru recuperarea energiei termice din gazul rezidual.

FOSTER WHEELER. În anii '70, activitatea firmei s-a desfășurat în domeniile proiectării și instalării de fabrici, în întreaga lume; tehnologia compușilor pe bază de azot a fost inclusă încă din anii '50. Firma este de tip internațional și proiectează și oferă ingineria și procură materialele necesare realizării instalațiilor industriale, pe care le realizează prin intermediul filialelor sale din Anglia, Franța, Italia, Spania, Turcia, S.U.A., Canada și Bazinul Pacificului.

Foster Wheeler oferă, de asemenea, expertize în proiecte de management, consulting, execută pentru clienții săi studii de fezabiliatate, aranjamente financiare și de marketing. Într-un interval de peste 30 de ani de activitate în domeniul proiectării instalațiilor de îngrășăminte chimice, Foster Wheeler a oferit procese tehnologice pentru instalații industriale ce acoperă aproape tot domeniul produselor de bază. și intermediare, proiecte concretizate în peste 50 de instalații. Este oferit și procedeul AMW de sinteză a NH_3 caracterizat prin consum energetic redus, preluat, ca licență, de la firma engleză I.C.I. Procedeul de sinteză la joasă presiune a amoniacului oferit de firma Foster Wheeler necesită o investiție mai redusă de capital și o întreținere mai simplă.
Firma a realizat ingineria pentru mai mult de 50 de instalații de obținere a gazului de sinteză necesar fabricării amoniacului, metanolului, oxoalcoolilor, majoritatea instalațiilor încorporînd proiectul propriu pentru cuptorul terasat de reformare cu abur a hidrocarburilor.
Din anul 1972, Foster Wheeler a încheiat contracte de construire a 14 instalații de uree, toate avînd la bază procedeul Stamicarbon cu reciclarea totală a CO_2 (procedeul stripping). Firma a brevetat un tip de scruber-evaporator, pentru evitarea apariției componenților poluanți din efluenții lichizi ce conțin amoniac sau derivați ai acestuia, integrat în instalațiile de granulare a ureei.

Foster Wheeler a realizat și instalații de acid azotic bazate pe licențe ale firmelor Grande Paroise, Hercules și Uhde și a construit peste 20 de instalații de azotat de amoniu, sulfați și fosfați, bazate pe tehnologiile Stamicarbon, NHPL și Uhde.

M. W. KELLOGG. A făcut inițial parte din grupul Henley, iar recent a fost achiziționată de Dresser. Înființată la începutul secolului, și-a desfășurat activitatea în domeniul energetic profilîndu-se apoi, și pe tehnologii din petrochimie. În anul 1961, firma a dezvoltat un procedeu de obținere a amoniacului cu consumuri tehnologice energetice reduse. Doi ani mai tîrziu, Kellogg a trecut la realizarea primei instalații care funcționa cu o capacitate de 550 t/zi amoniac și cu consum energetic redus. Astăzi, 135 de instalații de mare capacitate sînt în funcțiune și asigură circa 50% din totalul mondial de amoniac. Aceste instalații sînt caracterizate printr-un consum energetic de 29 mil. Btu/s.t.
În prezent, Kellogg este antrenat în mai mult de 50 proiecte în 10 țări, ce au ca obiect mai ales sinteza amoniacului și ureei ca și modernizarea și extinderea capacităților de fabricație la instalațiile construite anterior.
În anul 1987 a pus în funcțiune o instalație de sinteză a amoniacului cu capacitatea de 1500 t/zi, amplasată în localitatea Jubail din Arabia Saudită și a terminat construcția complexului NAFCON din Nigeria. Acest complex are în profilul tehnologic, instalații de amoniac și uree, de îngrășăminte mixte, firma Kellogg fiind implicată în realizarea acestui complex și în formarea personalului de operare.
Firma Kellogg oferă sistemul de conducere și reglare al instalațiilor de amoniac sub denumirea de Optimizor de amoniac. Acest sistem dezvoltat de firmă se bazează pe modelul tehnologic al sintezei amoniacului și are în compunerea sa elemente de control avansat computerizat.
Cu ajutorul sistemului de optimizare propriu, Kellogg reduce consumul tehnologic cu 0,14 kcal/t de amoniac.

Phosphorus & Potassium, nr. 15, mart.-apr., 1988, p. 3.

G.M.

Prognoza prețurilor unor produse chimice din S.U.A.

Se apreciază că prețurile unor produse chimice, în S.U.A, în perioada 1986—2000 vor cunoaște o evoluție similară. cu cea redată în tabelul 1. Se evidențiază creșterea mai marcată a prețurilor monomerilor și polimerilor — dovadă a poziției pe care aceștia compuși și-o vor consolida în viitor (evident, cu îmbunătățirile structural-calitative impuse de dezvoltarea științei și tehnicii) și ritmul mai lent de creștere la produsele de bază, de mare tonaj, ca de exemplu soda calcinată și acidul sulfuric.

Tabelul 1

PROGNOZA PREŢURILOR UNOR PRODUSE CHIMICE DIN S.U.A., ÎN PERIOADA 1986–2000

Produsul	Rata medie anuală, % 1986–2000
Etilenă	6,3
Butadienă	5,8
Stiren	6,9
PEJD	6,0
PEID	6,5
PVC	7,0
Clor	5,0
Carbonat de sodiu	3,7
Uree	8,1
Propilenă	8,9
Benzen	8,7
Metanol	10,0
Polipropilenă	6,0
Polistiren	6,2
Amoniac	8,1
Sodă caustică	6,9
Acid sulfuric	4,2

Metanolul îşi menţine o poziţie bună, datorită diversificării domeniilor de utilizare, şi importanţei lui ca sursă alternativă pentru combustibilii sintetici, atît în amestec cu aceştia, cît, mai ales, ca materie primă de obţinere a combustibililor sintetici.

Hydrocarbon Processing, apr., 1988, p. 15.

G.M.

Prognoza producţiei şi consumului de sulf

În tabelul 1 se redau prognoze pentru producţia şi consumul de sulf al ţărilor cu economie de piaţă, în perioada 1987–2000.

Deşi datele sînt diferite în cele două aprecieri, este evidentă tendinţa continuu ascendentă a celor două prognoze, după care producţia va creşte mai lent decît necesarul, în întreaga perioadă luată în calcul. Acest lucru va fi regăsit şi pe planul exploatării de sulf ca atare, ca pirită, conţinut în gazele naturale şi petrol şi valorificat din deşeurile industriale (fosfogipsul, de exemplu).

Balanţa deficitară a sulfului ar putea crea premise favorabile dezvoltării procedeelor de recuperare-valorificare a componentelor SO_x din gazele arse din centralele de forţă, sulful conţinut în combustibilii fosili fiind astfel inclus în circuitul productiv. Acest procedeu ar interesa atît ţările sărace în resurse naturale cu conţinut de sulf cît şi toate celelalte ţări ce trebuie să se încadreze în norme admise de concentraţie a SO_2 descărcat în atmosferă.

Chemische Technik, 40, 9 sept. 1988, p. 403.

G.M.

Instalaţii de hidrocracare în funcţiune

Hidrocracarea s-a impus ca procedeu în petrochimia ultimilor 20 de ani, deoarece este un instrument de suplimentare a combustibililor petrolieri. Au fost dezvoltate mai multe variante tehnologice (tabelul 2).

Cele 176 de instalaţii în funcţiune prelucrează reziduurile grele de rafinărie la produse albe, crescînd gradul de valorificare a ţiţeiului.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 9, sept. 1988, p. 69.

G.M.

Tabelul 1

PROGNOZA PRODUCŢIEI ŞI CONSUMULUI DE SULF ÎN ŢĂRILE CAPITALISTE, ÎN PERIOADA 1987–2000, mii t

	1987	1988	1989	1990	1995	2000
Prognoza firmei British Sulphur Corp.: – producţie	22,2	26,5	26,0	27,2	28,5	–
– consum	27,7	28,5	29,5	30,5	33,8	–
Prognoza firmei Fertikon: – producţie	25,8	20,8	27,8	27,9	27,4	28,5
– consum	28,5	30,5	31,9	32,3	36,9	42,6

Tabelul 2

INSTALAŢII DE HIDROCRACARE ÎN FUNCŢIUNE ÎN ANUL 1988

Firma care acordă licenţa	Denumirea procedeului	Investiţia specifică, dol./bbl/zi	Număr de instalaţii în funcţiune
British Petroleum	CDW	1 000–2 000	2
Chevron Research	Isocraking	2 500	38
Exxon	Residfinning	1 000–2 000	8
HORI and Texaco	H-Oil	3 300–4 200	4
Institut Français de Pétrole şi BASF	...	800	6
Kellogg/Idemitsu	MHR	5 000–6 000	1
Linde-AG	...	1 000–1 350	...
Lummus Crest	LC Fining	3 160–3 270	...
Unocal Corp.	Unicraking	2 000–4 000	71
UOP Inc.	HC Unibond	...	46

• tehnico-științifice

Procedee moderne chimice și petrochimice

PROCEDEUL COPE are drept scop creșterea capacității de recuperare a gazelor acide din gazele de evacuare de la instalația Claus, recuperarea făcîndu-se sub formă de sulf elementar.

Procedeul constă în adăugarea de oxigen pentru combustie, pe această cale, capacitatea de tratare a instalației putînd fi mărită cu 60—100%, prin înlocuirea azotului din aer cu oxigen pur. Ca urmare a utilizării oxigenului, a cărui concentrație crește la 30—32% în cuptor, temperatura se ridică pînă la 2 700 °F, reprezentînd limita de rezistență a materialelor refractare din instalație.

Reciclarea unei cantități din gazul de combustie moderează temperatura flăcării, permițînd înlocuirea aerului cu 100% oxigen. Astfel, crește randamentul conversiei gazului acid, iar cantitatea totală de sulf recuperat crește cu 0,5—1,0%.

Investițiile necesare noii instalații de tratare a gazelor obținute în instalația Claus se reduc cu 25% față de procedeele convenționale. Sulful obținut în final reprezintă numai 25% din costul celui obținut pe bază de combustie cu aer. Procedeul COPE se aplică în 6 instalații Claus din trei rafinării de țiței din S.U.A., licența aparținînd firmei Air Products and Chemicals.

PROCEDEUL CRYOPLUS este un procedeu criogenic destinat recuperării LPG, NLG, etanului, etilenei, propanului, propilenei, butadienei și hidrogenului, din gazele naturale sau asociate, din gazele de rafinărie sau din efluenții de la cracarea hidrocarburilor.

Procedeul constă în refrigerarea din exterior a amestecului și fracționarea criogenică ulterioară. În condițiile de lucru se extrag 90—100% din hidrocarburile C_2 și C_3, presiunea de alimentare putînd varia între 100 și 1 000 psia.

După prima răcire, efluentul de alimentare este uscat într-o instalație cu site moleculare, după care, răcirea se continuă de la —30 la —220°F. Dacă se cere o presiune mai mare de alimentare a efluentului, se folosește un turbocompresor, care poate asigura 500/200 psia. Se apreciază că volumul investițiilor, raportat la tona de hidrocarbură separată, este mai redus decît în cazul procedeului de separare prin extracție. Există 9 instalații în funcțiune (în Franța, Quatar, U.R.S.S., Brazilia, Italia, R. P. Bulgaria, R. P. Chineză și alte 4 instalații în fază de construcție (în Quatar, Taiwan, U.R.S.S., Anglia), licența aparținînd firmei Technip.

PROCEDEUL DEHYDRATE este destinat separării apei din gaze (hidrocarburi, CO_2, aer comprimat, gaz de sinteză, azot, gaze de cracare, combustibili gazoși etc.) cu ajutorul unui efluent de glicol concentrat. În final, gazele tratate au un punct de rouă sub —80°F. Vaporii de apă din gazul de tratare sînt absorbiți continuu prin contactul, în contracurent, cu o soluție concentrată de glicol, într-o coloană cu talere sau bule. Drept absorbant poate fi folosită una din următoarele substanțe: dietilentrietilen- și tetraetilenglicol, dintre ele, preferîndu-se trietilenglicolul.

Glicolul recirculat a fost reconcentrat la 99% prin încălzire la presiune atmosferică și la temperatura de 400°F; o parte din acest efluent se desoarbe în vid, concentrația acestuia ajungînd la 99,9%, după care se înapoiază în coloana de absorbție.

Căderea de presiune, foarte mică, este considerată principalul avantaj al acestui procedeu; căderea este de 5 psi. Consumul de glicol este de 0,1 gal/mil. scf. de gaz tratat.

PROCEDEUL DEHYDRATE DRIZO este indicat pentru separarea gazelor și impurităților (de tipul hidrocarburilor aromatice din fluxurile de gaze, cu ajutorul absorbției în glicol. În final, se obține un gaz tratat cu un conținut de apă mai scăzut de 0,1 p.p.m.

Faza de deshidratare cu glicol este cea convențională, cu excepția concentrației de glicol, care este de 99,997%. În final, se recurge la un solvent care formează un azeotrop cu apa. Pe această bază funcționează 20 de instalații industriale, deținătoare de licență fiind firma OPC Engineering, Inc., S.U.A.

PROCEDEUL ECONAMINE constă în îndepărtarea impurităților acide (ca H_2S, CO_2, COS, CS_2) dintr-un efluent gazos. Gazul astfel tratat conține sub 0,25 g/100 scf H_2S, CO_2 sub 50 p.p.m. și CS_2 sub 1 p.p.m.

Separarea se realizează cu o soluție apoasă de diglicolamină (DGA), care se recirculă după regenerare. Gazele acide separate se ard (faclă) sau se trimit la faza de recuperare.

Soluția de absorbție conține 65% DGA; concentrațiile mai ridicate duc la reducerea debitelor de recirculare și la economie de energie termică. DGA se poate degrada sub influența COS și CS_2, procesul fiind reversibil la presiune ridicată. DGA are temperatura de congelare de —40°F, fiind stabilă termic sub 400°F.

Există peste 30 de instalații în funcțiune, licența aparținînd firmei Fluor Corp. S.U.A.

PROCEDEUL ECON-ABATOR asigură purificarea gazelor ce conțin CO_2, vapori de apă, SO_x, HCl, compuși organici cu sulf, cu fluor. Se obține, în final, un gaz lipsit de impurități. Procedeul are două variante tehnologice: oxidarea prin combustie și spălarea în scruber, pentru reținerea H_2S și a HCl, cînd aceste două substanțe au concentrații mari în gazul de tratat.

În primul caz, cuptorul de combustie are un strat de catalizator bazat pe oxid metalic. Gazele impure se încălzesc la 400—500°F cu ajutorul unui schimbător de căldură, pe seama căldurii gazelor ce ies din cuptor, apoi, într-o altă etapă, la 600—700°F, cu un arzător direct. Catalizatorul este menținut într-un regim blînd de fluidizare, pentru a se evita compactarea particulelor de oxid metalic și pentru a se ușura adăugarea sau înlocuirea unei părți de catalizator în timpul funcționării instalației.

Presiunea de operare este apropiată de cea atmosferică, temperatura fiind de 550—750°F. Eficiența procesului de oxidare este de 90—99,99%. Investiția reprezintă 45 000 dolari în cazul unei instalații cu capacitatea de 1 000 scf, sau 120 000 dolari la o capacitate de 10 000 scf. Catalizatorul este ieftin și are o durată de funcționare îndelungată. Sînt în funcțiune 50 de instalații, deținătoare de licență fiind firma ARI Technologies Inc., S.U.A.

PROCEDEUL FLEXSORB SOLVENTS constă în îndepărtarea selectivă a H_2S și a unui grup de impurități de tipul H_2S, O_2, COS, CS_2 și a mercaptanilor dintr-o varietate de gaze.

Ca variante de proces se evidențiază procedeul Flexsorb SE și SE Plus solvent, în cazul tratării gazelor reziduale provenite de la instalațiile Claus pentru a se ajunge, în final, la gaze cu conținut de H_2S sub 10 p.p.m.; în același fel, la tratarea gazelor naturale vehiculate prin conducte magistrale, se ajunge la o concentrație de H_2S sub 0,25/100 scf. Varianta Flexsorb PS cu solvent tratează gazele bogate în H_2S pentru a ajunge la o concentrație de H_2S sub 0,25 g/100 scf, de CO_2 sub 50 p.p.m., de COS și de CS_2 sub 1 p.p.m., mercaptani peste 95% randament de separare. Schema utilizată este tipică pentru sistemele de absorbție cu amine. Investițiile sînt apreciate a fi reduse, deoarece debitul de reciclare este mic (30—50% din volumul soluției din sistem).

Procedeul Flexsorb SE se aplică în 13 instalații, Flexsorb SE Plus, într-o instalație în funcțiune și trei în construcție, Flexsorb PS în două instalații în funcțiune; deținătoare de licență este firma Exxon Research and Engineering Co.

PROCEDEUL HYDROGEN (STEAM REFORM) este destinat obținerii H_2. Se bazează pe procesul de descompunere termică a gazelor ușoare, LPG sau nafta, în prezența aburului și a unui catalizator. Fazele incluse în proces cuprind: desulfurarea, reformarea, conversia CO, purificarea. Faza de desulfurare este necesară pentru a evita dezactivarea catalizatorului sau contaminarea lui. Procesul de desulfurare are loc la temperatură normală, faza fiind realizată prin adsorbție pe căr-

bune activ sau reacţie cu ZnO ori hidrogenare catalitică, urmată de tratare cu ZnO. Efluentul este amestecat cu abur supraîncălzit, reformarea petrecîndu-se în tuburi umplute cu catalizator la temperatura de 1 400—1 600°C. După aceasta, gazul reformat este răcit, transformat şi purificat. Există mai mult de 40 de instalaţii în funcţiune, firma Foster Wheeler, S.U.A., deţinînd licenţa.

PROCEDEUL LNG (EXPANDER) este destinat lichefierii gazelor naturale, rezultînd, în final, LNG la presiune atmosferică şi la temperatura de —260°F. Refrigerarea se asigură cu ajutorul turbocompresorului (turboexpandor), după o pretratare a gazului pe site moleculare pentru deshidratare şi îndepărtarea metanolului din gaz. Urmează îndepărtarea CO_2, răcirea realizîndu-se în schimbătoare de căldură plate, după care gazul este trimis la turboexpandor. Energia termică se recuperează la fiecare treaptă de comprimare cu ajutorul unor schimbătoare de căldură. Proporţia de LNG din totalul gazelor supuse lichefierii depinde de condiţiile de operare şi poate varia între 1 şi 10.

O linie modul lichefiază 10 mil. scf/zi LNG şi, dintr-un total de 115 mil. scf/zi, gaze naturale introduse în sistem la 600 psig, elimină 96 mil. scf/zi, la presiunea de 200 psig, şi 9 mil. scf/zi, la 30 psig.

Principalele avantaje sînt: consum redus de energie din exteriorul instalaţiei, costuri de producţie pentru LNG cu 1/5 mai scăzute decît în cazul amestecului convenţional cu refrigerent, din procedeul de răcire în cascadă, cu expandor cu azot.

Investiţiile de capital sînt similare cu cele ale procedeului convenţional, dar costurile de operare sînt mai scăzute. În exploatare se găseşte o singură instalaţie realizată conform licenţei firmei Costain Engineering Ltd.

PROCEDEUL LNG (TEALARC) se aplică la lichefierea gazelor naturale şi se bazează pe amestecarea gazului cu agenţi refrigerenţi, în două cicluri de răcire funcţionînd în cascadă.

În acest proces, după îndepărtarea gazelor acide, a apei, mercurului etc., gazele naturale sînt răcite şi spălate în scopul separării hidrocarburilor grele. Lichefierea, după ce s-a realizat faza de compresie, se face prin vaporizarea lichidului refrigerator ce intră subrăcit în sistem. Parametrii de operare sînt următorii:

— presiunea gazului de alimentare: 850 psia
— temperatura apei de răcire: 85°F
— consumul de energie al compresorului: 330 BHP/mil. scf/zi

Există în funcţiune 14 instalaţii de lichefiere bazate pe procedeul Tealarc; licenţa aparţine firmelor Technip şi Snamprogetti SpA.

PROCEDEUL DE ÎNDEPĂRTARE A MERCURULUI DIN GAZE se bazează pe adsorbţia mercurului, pe carbon activ granulat (GAC), într-o fază sau în două faze. Schema tehnologică este specifică calităţii gazului; de exemplu, în cazul LNG, există două sisteme: gaze cu conţinut de CO_2 şi gaze cu conţinut de hidrocarburi grele.

Performanţele sistemului constau în obţinerea unei concentraţii finale sub 10 ng Hg/Nm^3 gaz.

Timpul de contact GAC — gaz este de 10—40 s. Se poate lucra eficient chiar în prezenţa hidrocarburilor C_6 şi peste. Costurile de operare sînt de 0,50 dolari/mil. scf gaz ce se lichefiază. Există 8 instalaţii în funcţiune pentru tratarea gazelor naturale şi 12 instalaţii pentru purificarea hidrogenului; firma Calgon Carbon Corp., S.U.A., deţine licenţa.

PROCEDEE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA NO_x. Dintre acestea se menţionează:

— Procedeul Nippon Kokan K (NKK), care este destinat purificării gazelor ce conţin NO_x, inclusiv gaze de ardere, gaze reziduale de la instalaţiile de acid azotic etc. Gazul purificat conţine 100 p.p.m. sau chiar mai puţin NO_x rezidual. Procedeul NKK cuprinde două variante: reducerea catalitică selectivă (SCR) şi metoda necatalitică de îndepărtare a NO_x.

În procedeul SCR, amoniacul gazos provenit din NH_3 lichid este introdus în fluxul de reacţie. În reactor, NO_x, şi NH_3 reacţionează în prezenţa unui catalizator, pentru a da azot şi apă. Conţinutul de NO_x este controlat prin intermediul debitului de NH_3. Catalizatorii sînt de tip diferit, specifici compoziţiei gazului la intrarea şi la ieşirea din reactor. Temperatura de lucru este de 200—450°C; randamentul de transformare a NO_x poate ajunge la 100%.

Procedeul necatalitic constă în reacţia dintre NO_x şi NH_3, care are loc în amestecul celor două gaze, la temperatura de 750—1 000°C. Randamentul de îndepărtare a NO_x este de 60%, depinzînd de temperatura de reacţie, de raportul NH_3/NO_x, de timpul de contact etc. Catalizatorul se bazează pe $TiO_2—V_2O_5$ şi reprezintă principala investiţie în proces.

PROCEDEUL OPTISOL se aplică la purificarea gazelor naturale cu conţinut de mercaptani, sulfuri, disulfuri etc., alături de H_2S şi CO_2. Procedeul se bazează pe absorbţia impurităţilor într-un solvent apos şi o amină. Absorbţia are loc la temperatura mediului ambiant şi la presiune obişnuită; solventul se regenerează la presiune scăzută şi la temperatură ridicată. În final, se obţine un gaz cu conţinut sub 20 p.p.m. sulf; pentru gazele ce urmează a fi vehiculate prin conducte magistrale de transport, se ajunge la 0,25 scf H_2S şi 5 g/100 scf, raportat ca total sulf, iar CO_2 existent iniţial în gaz îşi reduce concentraţia la jumătate.

La un debit de 0,25—5,5 mil. scf/zi, presiunea de operare este de 250—800 psig, temperatura de 70—90°F, concentraţia H_2S, de 0,1—4,2% mol, a CO_2, de 0,1—11,7% mol, a RSH, de 25—4 000 p.p.m., iar a altor compuşi cu sulf, de 0—48 p.p.m.

Sînt în funcţiune 6 instalaţii, conform licenţei firmei Natco, S.U.A.

PROCEDEUL PETROFLUX are ca scop recuperarea NGL din gazele naturale, recurgîndu-se, pentru aceasta, la procedeul de refrigerare Petroflux. Prin acelaşi procedeu se pot recupera hidrocarburile uşoare din gazele de rafinărie; astfel, pot fi recuperate 95% din propanul şi 100% din hidrocarburile grele conţinute în gaz. Etanul şi compuşii mai grei pot fi de asemenea separaţi.

După îndepărtarea apei şi a componentelor ce pot fi congelate, gazul este parţial lichefiat şi separat, vaporii se răcesc prin intermediul unor schimbătoare de căldură plate. Lichidul condensat este fracţionat iar distilatul este stabilizat la 500 psi. Refrigerarea se produce printr-un ciclu de răcire în cascadă de înaltă eficienţă. Debitul tipic este de 10 mil. scf/zi, presiunea la alimentare fiind de 250—1000 psi. Consumul tehnologic de energie este cu 50% mai mic decît în cazul instalaţiilor prevăzute cu turboexpandor. Randamentul de separare este de 95% în cazul propanului alimentat la 1000 psi.

Sînt în exploatare 16 instalaţii realizate după licenţa firmei Costain Engineering Ltd.

PROCEDEUL PURISOL este destinat îndepărtării compuşilor acizi (H_2S, CO_2) din efluenţi gazoşi diferiţi ca natură. Se obţine în final un gaz cu conţinut de H_2S sub 1 p.p.m. şi de CO_2, de 2 000 p.p.m.

Absorbţia fizică se realizează în prezenţa N-metilpirolidonei folosită drept solvent. Este prevăzută o etapă de absorbţie pentru desulfurarea selectivă şi alta pentru decarbonizare (dacă se cere îndepărtarea CO_2); regenerarea solventului se face prin oricare dintre procedeele cunoscute.

Presiunea de operare este de 15—180 bari, iar temperatura de lucru, de la +25 la —15°C. Firma Lurgi GmbH deţine licenţa celor 5 instalaţii în funcţiune.

PROCEDEUL RECTISOL permite îndepărtarea componentelor acide, prin folosirea unui solvent ce lucrează la temperaturi sub 0°C. În general, se foloseşte metanolul, în cazul H_2S, COS şi CO_2, dar pot fi utilizaţi şi alţi solvenţi. Se poate ajunge, în final, la un gaz tratat ce conţine mai puţin de 0,1 p.p.m. sulf, iar CO_2 în limita p.p.m. Principalul avantaj, faţă de alte procedee, constă în utilizarea unui solvent ieftin şi uşor disponibil.

În cazul tratării gazului de sinteză şi a CO_2 pentru folosirea la fabricarea ureei, gazul se răceşte iniţial, pentru a se evita formarea gheţii în coloana de absorbţie. Separarea H_2S, a azotului şi a CO_2 se face selectiv, pentru a permite recuperarea acestor componente. Se poate efectua şi o purificare a fiecărui component, gazele rezultate fiind reciclate în coloana principală de absorbţie. Temperatura de refrigerare necesară procesului se asigură printr-o instalaţie frigorifică separată. Bilanţul material

al componentelor, în cazul unor diferite variante tehnologice, este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

PRINCIPALII PARAMETRI TEHNOLOGICI AI PROCEDEULUI RECTISOL, m<1 %

Parametri	Alimentare, concentrație	Gaz purificat	Gaze reziduale	Fracțiuni H_2S	CO_2
Hidrogen	62,47	95,27	0,07	0,31	0,84
N_2+Ar	0,51	0,76	25,32	4,36	0,08
$CO+CH_4$	2,67	3,97	0,04	0,08	0,33
CO_2	34,10	20 p.p.m.	74,57	68,01	98,75
H_2S+COS	0,25	0,1 p.p.m.	5 p.p.m.	27,24	2 p.p.m.
Debit alimentare, kmol/h	6 021	3 936	1 004	54,2	1 284
Presiune, bari	78	76	1,1	2,5	1,8

Utilități:

- energie electrică (pe schimb): 1100 kW
- abur de 6 bari: 6,5 t/h
- frig la 235K: $1,3.10^6$ kcal/h
- apă de răcire, $\Delta t = 10°C$: 300 m^3/h
- gaz de stripare, 4 bari: 256,7 kcal/h
- pierderi de metanol: 30 kg/h

Există mai mult de 70 de instalații în funcțiune după licență Linde AG și Lurgi GmbH.

PROCEDEUL RYAN/HOLMES constă în recuperarea hidrocarburilor, a H_2S și a CO_2 din gazele naturale sau din gazele asociate. Procedeul se bazează pe fracționarea gazului lichefiat. Inițial se separă fracțiunea lichidă din gaz și apoi se comprimă într-o primă treaptă, la 360 psig, cînd are loc și deshidratarea cu site moleculare sau cu glicoli. Gazul este apoi introdus în coloana tip Ryan/Holmes unde NGL se separă la partea inferioară sub formă lichefiată, ca lichid de blaz al coloanei de distilare. Fracțiunea gazoasă ce conține C_1, CO_2 și C_{2+} se comprimă în continuare, la 650 psig, după care se răcește. Gazele reci sînt dirijate la faza de separare a CO_2. Fracțiunea C_1 separată aici este trimisă la demetanare unde se obține un gaz combustibil și un lichid, ce se reciclează la prima coloană. Se reciclează, de asemenea, și componentele de tipul C_{4+}.

Există 6 instalații în funcțiune, fiecare avînd capacități unitare cuprinse între 5—180 mil. scf/zi, licența aparținînd firmei Koch Process Systems.

PROCEDEUL SELECTOX este un procedeu de separare a H_2S conținut în efluenții gazoși. Se separă, în final, sulf cu puritatea de 99,9% și un gaz lipsit de compuși ai sulfului.

Gazul, care conține 0,3—5,0% H_2S, este amestecat cu cantitatea corespunzătoare stoichiometric de aer și se oxidează catalitic, obținîndu-se sulf elementar. Aproximativ 80% din conținutul de H_2S este recuperat ca sulf lichid. Gazul rezultat conține încă unele cantități de SO_2, H_2S și sulf, de aceea este trecut peste un strat de catalizator de alumină, care conduce la mărirea indicelui de recuperare a sulfului la 90—98%.

Pentru reglarea temperaturii în reactor se recirculă o parte din gazul purificat. Temperatura în reactor este de 750°F, iar presiunea este cea atmosferică. Dacă gazul final se spală într-un scruber cu o soluție de NaOH, randamentul separării sulfului poate ajunge la peste 99,9%. Pentru a recupera 98% dintr-un gaz conținînd 15% H_2S și 85% CO_2, într-o instalație de 100 t/zi gaz, investițiile corespunzătoare se ridică la 5,9 mil. dolari.

Există 10 instalații în curs de realizare sau în funcțiune, licența aparținînd firmelor Unocal Science and Technology Div. și The Ralph M. Parsons Co.

PROCEDEUL SELEFINING este destinat desulfurării gazelor cu conținut mare de CO_2, ca de exemplu, gazele naturale, gazele de la gazeificarea cărbunelui, gaze reziduale de la instalațiile Claus.

Procedeul utilizează o schemă tipică de tratare a gazelor cu alcanolamine și un absorbant specific impurităților din efluentul gazos. Schema tehnologică constă în: contactul efluenților gazoși și lichizi, desorbția gazelor absorbite, schimbătoare de căldură, pompe de recirculare. Absorbantul este format dintr-un amestec de solvent organic, amină terțiară și o mică cantitate de apă. Selectivitatea acestui amestec face ca procesul de absorbție să nu depindă de timpul de contact. În final se obține un gaz cu conținut de 1 p.p.m. H_2S; se îndepărtează și componentele de tipul COS și CS_2. Licența o deține firma Snamprogetti, după care s-au construit 3 instalații industriale.

PROCEDEUL SELEXOL se aplică la îndepărtarea H_2S, CO_2, COS, a hidrocarburilor și a mercaptanilor din gaze prin absorbție fizică. Gazul proaspăt este alimentat într-un absorber la temperatură ambiantă sau moderată, după ce, anterior, a fost răcit. Solventul circulă în contracurent cu gazele de purificat, după care se regenerează prin desorbție la presiune scăzută, apoi se răcește și se recirculă la coloana de absorbție.

Drept solvent de absorbție poate fi folosit dimetileterul sau polietilenglicolul. Absorbția este proporțională cu presiunea parțială și cu solubilitatea componentului.

Se consideră că procedeul este economic. Sînt în funcțiune sau în construcție peste 40 de instalații industriale după licența firmei Norton Co. și Chemical Process Products, ambele din S.U.A.

PROCEDEUL SNG (MRG) se aplică la desulfurarea gazului metan bogat (MRG), provenit de la gazeificarea hidrocarburilor (nafta, motorină). Efluentul gazos este tratat cu abur și trecut peste un strat de catalizator depus într-un reactor adiabatic de desulfurare a hidrocarburilor. H_2S format în reactor este reținut, în continuarea procesului, de un strat de ZnO.

Dacă gazul este bogat în componente naftenice și motorină, se adaugă hidrogen într-o unitate Unibon de desulfurare. Efluentul de alimentare este încălzit, înainte de a intra în reactor, unde se găsește catalizatorul de reformare. Se obține în final un gaz combustibil sau hidrogen pentru procesele de hidrogenare. Parametrii de proces sînt redați în datele tabelului 2.

Există 16 instalații în funcțiune în Japonia, S.U.A.: patru sînt destinate fabricilor de syngas și două, purificării hidrogenului. Licențele aparțin firmelor JGC Corp. și UOP Inc., S.U.A.

PROCEDEUL SOLINOX este elaborat pentru îndepărtarea SO_2 și NOx din gaze (de la boilere, gaze reziduale din metalurgie, din industria celulozei, de la instalațiile Claus etc.). Se obține, în final, un efluent gazos cu un conținut sub 10 p.p.m. SO_2; NO_x sub 70 p.p.m. Tehnologia constă în purificarea fizică cu apă și reținerea prafului și a altor impurități mecanice conținute în gaz, operația realizîndu-se într-o baterie de turnuri de spălare. Într-o coloană separată are loc spălarea SO_2; gazul cu conținut de NO_x este tratat catalitic pentru a fi redus selectiv cu amoniac. SO_2, separat prin desorbție din solventul care, ulterior, este regenerat, poate fi concentrat și valorificat continuu într-o instalație Claus. Temperatura de reacție este de aproximativ 600°F, absorbția fizică avînd loc la temperatura mediului ambiant.

Investiția pentru o instalație de tratare a gazelor, ce conțin SO_2, provenite de la o centrală termică și conținînd 1,2% sulf și cărbune praf, centrala avînd capacitatea de 300 MW, este de aproximativ 500 dolari/t de SO_2 îndepărtat.

Există trei instalații în funcțiune pentru purificarea gazelor, de SO_2, și o instalație pentru îndepărtarea NO_x, licența aparținînd firmei Linde AG.

PROCEDEUL SRU are ca scop obținerea sulfului (ca sulf elementar) din gaze cu conținut de H_2S sau SO_2.

Reacția principală este binecunoscuta „reacție Claus". Catalizatorul se caracterizează printr-o activitate îndelungată, permițînd, în final, obținerea unui efluent gazos cu conținut de H_2S sub

Tabelul 2

PARAMETRII TEHNOLOGICI AI PROCEDEULUI SNG (MRG)

Parametri	SNG	Hidrogen pentru instalaţiile de hidrogenare
ALIMENTARE		
— punct final de fierbere, °F	365	365
— sulf, p.p.m.	250	250
PRODUSE FINALE, % vol.:		
— metan	98	—
— hidrogen	1,0	99,99
— CO_2	1,0	—
— CO	—	—
EFICIENŢĂ ECONOMICĂ:	—	—
— debit gaz tratat, mil. scf/zi	55	100
— costul instalaţiei, mil. dol.	28	32
COSTURI UNITARE: cenţi/mil. Btu		
— nafta (70/gal)	560	244
— costuri directe de operare	87	20
— capital şi costuri administrative	82	12
TOTAL COSTURI, — unitatea de de produs	729	276

10 p.p.m. Există 25 de instalaţii în funcţiune, licenţa fiind a firmei JGC Corp.

PROCEDEUL STRETFORD asigură îndepărtarea selectivă a H_2S din gaze şi recuperarea totală a sulfului, procentul de recuperare ajungînd la 99,9%. În gazul final, conţinutul de H_2S este sub 10 p.p.m. Gazul poate proveni de la cocsarea cărbunelui, din gazele de la instalaţiile Claus, Rectisol sau Selexol, de la prelucrarea nisipurilor petrolifere.

Procedeul se bazează pe o reacţie catalitică, în care H_2S este absorbit într-o soluţie tip Stretford şi oxidat apoi la sulf elementar. Soluţia este regenerată prin oxidare cu aer, care separă sulful sub formă de şlam. Acesta este îndepărtat, filtrarea şi centrifugarea sulfului topit asigurîndu-i o calitate ridicată în final.

Poate fi purificat şi un efluent gazos ce conţine 99% CO_2 şi restul H_2S. Operarea se face la presiune atmosferică. O instalaţie, care separă 5 t/zi sulf, costă aproximativ 4 mil. dolari, utilităţile şi produsele chimice utilizate în proces reprezentînd 400 dol. /zi. Există mai mult de 20 de instalaţii în funcţiune, licenţa fiind a firmei The Ralph M. Parsons Co. S.U.A.

PROCEDEUL SULFINOL se aplică la separarea H_2S, a CO_2, a COS şi a compuşilor organici ai sulfului conţinuţi în gazele naturale, în gazele de la gazeificarea cărbunelui, în gazul de sinteză. Procedeul constă în absorbţia impurităţilor din gaz într-o soluţie de alcanolamină, apă şi un compus organic, inert, ca dioxid de tetrahidrotiofen (Sulfolane). Se recurge la concentraţii ridicate ale aminei. Raportul Sulfolane/apă depinde de tipul de aplicaţie impus. Schema tehnologică este tipică tuturor proceselor ce folosesc absorbţia cu amine.

Există peste 140 de instalaţii în funcţiune sau în construcţie, cele mai multe fiind proiectate pentru tratarea gazelor naturale. Deţinătoare de licenţă sînt firmele Shell Developm. Co., Anglia şi Shell International Research, S.U.A.

PROCEDEUL SULFINT este folosit la separarea H_2S din gaze, la oxidarea catalitică în fază lichidă şi la recuperarea sulfului elementar. Procedeul constă în absorbţia impurităţilor pe bază de sulf într-o soluţie de Sulfint, care conţine un ion complex pe bază de Fe, drept catalizator al procesului de oxidare a H_2S.

Absorbţia se face într-un utilaj tip Venturi sau un scruber convenţional, timpul de contact fiind sub 0,1 s. Sulful elementar apare chiar în faza de absorbţie, din care se îndepărtează odată cu lichidul de absorbţie/spălare.

Soluţia sulfint este oxidată prin injectare de aer, operaţie ce favorizează aglomerarea sulfului. Şlamul de sulf este îndepărtat din sistem, spălat şi uscat. Licenţa o deţine firma Le Gas Integral Entreprise.

PROCEDEUL SULFOLIN constă în îndepărtarea H_2S din gaze, pînă la un conţinut de sub 1 p.p.m. (vol.) în sulf elementar. Se asigură un randament de purificare a gazului, de compuşii cu sulf de 99,8%. Procedeul Sulfolin se bazează pe o reacţie de oxidare în fază umedă.

H_2S este spălat din gazul de alimentare într-un absorber şi oxidat într-un rezervor (unde are loc reacţia), care conţine lichidul de spălare cu componenţi activi de oxidare a hidrogenului sulfurat.

În faza de oxidare, lichidul este aerat pentru a se regenera, sulful elementar se separă în acest timp la suprafaţa lichidului, de unde este colectat şi trimis la faza de separare — topire.

Lichidul regenerat din aparatul de oxidare se recirculă la absorber. Presiunea de lucru se menţine sub 10 bari, iar temperatura este cea ambiantă. Presiunile mai ridicate reduc eficienţa economică a procedeului. Topirea sulfului se face la 130°C şi la presiunea de 4,5 bari. Sînt 5 instalaţii în operare şi una în construcţie, licenţa fiind a firmei Linde AG.

PROCEDEUL SULFTEN ajută la purificarea gazelor reziduale de la instalaţiile Claus: la intrarea în instalaţia de absorbţie, gazele pot conţine şi sub 20% CO_2, după absorbţie conţinutul de H_2S situîndu-se sub 10 p.p.m.

Instalaţia cuprinde fazele: hidroliză, hidrogenare, absorbţie selectivă şi regenerare termică. Gazele reziduale de la instalaţia Claus sînt preîncălzite la temperatura de reacţie, hidrolizate, hidrogenate şi răcite pînă la temperatura de absorbţie, puse în contact cu un solvent ce absoarbe H_2S; solventul este apoi stripat pentru a rezulta gaze acide şi regenerat. Sînt 6 instalaţii în funcţiune, deţinători de licenţă fiind firmele Ford, Bacon şi Davis, Inc.

Hydrocarbon Processing, april. 1988.

G.M.

(Va urma în numărul viitor)

Procedeu combinat pentru îndepărtarea NO_x şi H_2S

Instalaţiile de producere a acidului azotic se bazează, de obicei, pe oxidarea în fază gazoasă a amoniacului, pentru a forma oxid de azot, care este apoi oxidat la bioxid de azot, şi acesta, absorbit în apă, formează acidul azotic. Întrucît gazele reziduale de la instalaţiile de fabricare a acidului azotic conţin ambele gaze, sînt necesare sisteme de îndepărtare a lor.

Institutul de Tehnologie din R. P. Chineză utilizează, în acest scop, un complex apos de etilendiamintetraacetat de fier (II), care absoarbe NO_x. Absorbţia se bazează pe următoarele reacţii: $NO + Fe(II) - EDTA \rightarrow Fe(II)(NO)$ EDTA (1) $- 2NO_2 + 2Fe(II) - EDTA \rightarrow$ $\rightarrow Fe(II)(NO)$ EDTA + Fe(III) EDTA + $+ NO_3^-$ (2).

Reacţia (1) este puternică, dar o parte din NO_2 şi O_2 prezente în emisii pot oxida complexul de Fe(II) la un complex cu Fe(III). De aceea, reducerea fierului (III) la fier(II) este o parte importantă a procedeului.

S-a observat că H_2S este un agent potrivit pentru reducerea fierului (III) la fier (II): H_2S + Fe(III) EDTA $\rightarrow$ Fe(II) EDTA + $+ S + 2H^+$ (3).

De aceea, cele două procedee pot fi combinate într-un sistem închis, în care H_2S şi NO pot fi îndepărtate concomitent.

Comparat cu procedeele separate de îndepărtare a NO_x şi H_2S, acest procedeu combinat poate evita două trepte de regenerare ceea ce duce la o economie de energie şi de investiţie.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 30.

L.B.

Îndepărtarea azotaţilor şi ureei din apă

La Universitatea din Stuttgart s-a studiat scăderea conţinutului de azotaţi din apa potabilă cu ajutorul unui sistem bacterial. În intestine azotaţii din apa potabilă sînt convertiţi în azotiţi care produc deficienţă în oxigen la copii şi acţioneazs ca un agent cancerigen la adulţi. În acetă sistem biologic de denitrificare a apei

se utilizează bacteria *Pseudomonas* pentru a reduce azotaţii la azot:

$NO_3^- \rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O + OH^-$.

Orice sursă de cărbune natural poate fi utilizată ca materie de alimentare pentru această bacterie.

Problema care se pune în prezent se referă la transformarea materiei prime de către bacterie: dacă aceasta nu se face complet, reziduurile pot fi la fel de dăunătoare, ca şi azotatul îndepărtat.

Pentru a înlătura această problemă, s-a studiat o materie primă solidă, bazată pe un compus sintetic, denumit acidul politetrahidroxibutiric. Acesta este oferit bacteriei în formă de cipsuri, într-un reactor. Bacteria se reproduce şi formează o peliculă pe cipsuri, înlăturînd nitraţii, fără a rămîne produse secundare în reactor. Acest sistem va fi încercat la scară industrială.

Dacă se utilizează ureea ca îngrăşămînt, pentru a o îndepărta din apă trebuie întîi hidrolizată la amoniac cu ajutorul bacteriei ureolitice: $NH_2CONH_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2$. Bacteria cea mai indicată în acest caz este *Baccilus sphericus* care îndepărtează ureea într-o proporţie de 88,5% în 72 h. Amoniacul este apoi oxidat la azotaţi cu ajutorul bacteriilor nitrozomonas şi nitrobacter: $2NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2NO_2^- + H^+ + 2H_2O$, şi $2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$. Azotaţii sînt apoi reduşi, după cum s-a arătat. Urmează să se mai urmărească în experimente *p*H-ul, temperatura şi timpul de menţinere între faze, optime.

Nitrogen nr. 173, mai-iun., 1988, p. 30.

L.B.

O nouă baterie activată de o undă de şoc

Laboratoarele Sandia National din S.U.A. au pus la punct o baterie care este activată aproape instantaneu de o undă de şoc.

Bateria utilizează un amestec eutectic de clorură de potasiu şi clorură de litiu, ca un electrolit în formă de sandwich, între un anod de litiu—siliciu şi un catod de sulfură de fier. În stare solidă, electrolitul nu poate lăsa să treacă curent, dar cînd este lovit de o undă de şoc, se deformează şi se topeşte, permiţînd curentului să treacă. De aceea, bateria poate fi activată aproape instantaneu. În prezent, bateria produce un puls care ţine o secundă; cercetările ulterioare au scopul să extindă mult acest timp.

Phosphorus and Potassium nr. 155, mai-iun. 1988, p. 34.

L.B.

Conductori organici transparenţi

Protecţia circuitelor electronice contra interferenţelor electromagnetice şi acumulării de încărcări electrostatice necesită utilizarea de polimeri mediu conducători, avînd proprietăţi mecanice bune şi, în unele cazuri, o transparenţă optică importantă. Ţinîndu-se seama de opacitatea generală arătată de toate materialele conductoare, problema care se pune este de a se găsi un polimer care să fie conductor şi transparent.

Soluţia reprezintă un compozit care reuneşte proprietăţile conducătoare ale unui polimer organic conductor (poliacetilenă, polipirol sau politiofen) cu proprietăţile optice şi mecanice ale unui polimer-„gazdă" clasic.

Laboratorul de fotochimie solară din Thiais propune o metodă de sinteză electrochimică într-o singură treaptă, pentru a obţine un compozit, care reprezintă un aliaj dintr-un polimer organic conductor intrinsec şi un polimer clasic. Această metodă permite un control foarte precis al morfologiei de fabricare a polimerului conductor, al concentraţiei sale, precum şi al repartiţiei spaţiale în polimerul — „gazdă". S-au realizat aliaje veritabile cu o foarte mare omogenitate, de tip politiofen, PVC sau PMMA, în care conductivitatea este asigurată de o reţea de fibre de polimeri conductori cu un diametru foarte mic, aproximativ 2 000 A. În prezent se fac încă cercetări privind aceste materiale compozite.

Informations Chimie nr. 289, dec. 1987, p. 72.

L.B.

Un nou îngrăşămînt biologic

Societatea canadiana Philoni Bios Inc. a investit 1,24 mil. dolari canadieni în studii pentru punerea la punct a unui nou îngrăşămînt biologic, care va mări eficacitatea utilizării fosfaţilor din sol şi va reduce la jumătate necesarul de îngrăşăminte fosfatice. Unele microorganisme pot dizolva fosfaţii, cel mai puternic acţionînd însă, *Penicillium bilaji*. Aplicarea acesteia poate preveni degenerarea fosfaţilor în forme insolubile. De asemenea, poate transforma fosfaţii naturali din sol în forme solubile, făcînd astfel mult mai eficace utilizarea fosfatului organic. Se crede că metabolismul lui produce acizi organici ca produse secundare care se ataşează singuri la ionii metalici ai fosfaţilor insolubili, lăsînd fosfaţii liberi să se dizolve în apa din sol şi să fie absorbiţi de plante.

Societatea a făcut teste care au arătat că cerealele tratate numai cu această ciupercă se prezintă la fel cu cele tratate cu fosfat monoamoniacal. Ea va pune la punct un produs comercial PB-50, care va reduce la jumătate cantitatea necesară de îngrăşăminte cu fosfat.

Fertilizer International, nr. 226, oct. 1988, p. 30.

L.B.

Procedeu de îndepărtare a NO_x

Societé Chimique de la Grande Paroisse din Franţa a pus la punct o versiune a procesului de reducere catalitică selectivă pentru îndepărtarea NO_x din gazele reziduale de la instalaţiile de fabricare a acidului azotic.

Acest procedeu utilizează amoniacu pentru a reacţiona selectiv cu oxizii de azot care formează acid, reducîndu-i la azot elementar.

Reacţia principală este reprezentată prin ecuaţia următoare:

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O + 91\text{kcal/mol } NO_x$$

Dacă raportul molar este mai mare de 1, excesul de oxid de azot este redus prin reacţia: $NO + NH_3 + 1/4\,O_2 \rightarrow N_2 + 3/2H_2O + 97$ kcal/mole NO.

Pe de altă parte, dacă raportul $NO:NO_2$ este mai mic de 1, bioxidul de azot care rămîne este distrus astfel: $NO_2 + 4/3\,NH_3 \rightarrow 7/6N_2 + 2H_2O + 109$ kcal/mol NO_2. Astfel, se produce numai azot gazos şi vapori de apă, constituenţii principali ai atmosferei.

Catalizatorul utilizat este un amestec de oxid de fier — oxid de crom şi funcţionează la o temperatură de 210—350°C. Căldura de reacţie produce o urcare a temperaturii, proporţională cu concentraţia oxizilor de azot din gazele reziduale. Gazele calde care ies din reactor trec printr-o turbină de expansiune înainte de a fi evacuate. Procesul devine mult mai eficace dacă se ridică presiunea.

Nitrogen nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 35.

L.B.

Fixarea azotului

Nitrogenaza este enzima responsabilă pentru fixarea azotului atmosferic la amoniacul din bacterie. Pînă acum 2 ani, s-a cunoscut numai o enzimă nitrogenază care conţinea molibden. În anul 1986, s-a descoperit existenţa unei a doua enzime pe bază de vanadiu. În prezent, s-a izolat a treia nitrogeneză, care pare să conţină fier, ceea ce va schimba opinia că molibdenul este un element în formă de urme esenţial pentru fixarea azotului de bacterie. Existenţa enzimei pe bază de fier a fost demonstrată prin eliminarea genelor responsabile pentru enzimele care conţin molibden şi vanadiu din *Azotobacter vinelandii bacterium*. S-a observat că bacteria poate totuşi fixa azotul şi s-a putut extrage a treia nitrogenază.

Deşi enzimele sînt proteine diferite, toate trei au o secvenţă de aminoacizi similară. Se pare că ele au apărut din aceiaşi enzimă ancestrală şi au aceeaşi structură de bază. Fiecare cuprinde o proteină mare, denumită dinitrogenază, unde azotul este fixat, şi o proteină mai mică, cu sulf şi fier.

Nitrogenazele cu fier şi vanadiu diferă uşor deoarece se pare că ele mai conţin o subunitate mai mică a cărei funcţie este necunoscută.

În trecut cercetările privind complecşii anorganici care imitau activitatea nitrogenazei s-au concentrat, în special, asupra complecşilor cu molibden. Modele analoage sintetice încearcă să reproducă părţile cu metal active biochimic la enzime, prin încorporarea ionului metalic

cu liganzi sintetici. Astfel, metalului i se permite să lege moleculele de azot apoi să accepte ionii de hidrogen şi, în final, să elibereze amoniac. În prezent se pot face noi cercetări şi cu complecşi de vanadiu şi fier.

Nitrogen, nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 36.

L.B.

Procedeul LIFAC de desulfurare a gazelor

Procedeul Lifac de desulfurare utilizează carbonat de calciu uscat fin pulverizat, care este injectat în camera de combustie a boilerului, unde absoarbe majoritatea compuşilor cu sulf eliberaţi în timpul combustiei. Sulfatul de calciu solid produs este îndepărtat din boiler în gazul de combustie şi este oprit împreună cu cenuşile zburătoare în precipitatoarele electrostatice. Astfel, nu se formează nici un efluent lichid. Trăsătura caracteristică a procedeului Lifac o reprezintă aşa-numitul „reactor de activare", instalat în coşul de tiraj, în care se injectează apă pentru a se mări umiditatea gazelor. S-a observat că o umiditate mai mare face să crească activitatea prafului de carbonat de calciu şi, prin aceasta, eficienţa de absorbţie a bioxidului de sulf.

Eficienţa este, de asemenea, mărită prin conducerea procesului cît mai aproape posibil de punctul de rouă al gazului rezidual. Prin acest procedeu s-a obţinut un randament de 90%.

Sulphur nr. 196, mai-iun. 1988, p. 40.

L.B.

Polimeri superabsorbanţi

Societatea BASF a început să producă industrial polimeri superabsorbanţi pe bază de poliacrilat de sodiu. Ei se fabrică după un procedeu pus la punct şi utilizat de mult timp de BASF. Aceşti polimeri superabsorbanţi au calitatea de a absorbi foarte bine apa sau lichidele apoase, formînd un gel insolubil în apă. În plus, datorită prezentării lor în formă de bile, au o putere mare de reţenţie a lichidelor şi o stabilitate mare a gelului obţinut. Aceste calităţi au făcut să poată fi utilizaţi cu succes pentru scutece pentru copii şi pentru igiena celor bolnavi. În acest caz, polimerii superabsorbanţi înlocuiesc în parte celuloza şi permit, în special, fabricarea straturilor foarte fine de o calitate foarte bună. Ei mai prezintă avantajul de a fi inofensivi, neiritanţi şi nepoluanţi în momentul distrugerii lor.

Informations Chimie nr. 282, apr. 1987, p. 89

L.B.

Un nou antioxidant

Un nou antioxidant convenabil pentru o gamă largă de produse pe bază de polimeri a fost pus la punct de societatea Monsanto Europe. El se prezintă sub formă de pudră cu culoarea albcrem şi are o curgere liberă. Produsul este denumit Santowhite ML şi este un polifenol care se dispersează uşor şi prezintă o volatilitate slabă. Se utilizează la fabricarea cauciucurilor şi latexurilor albe sau uşor colorate, a adezivilor, la stabilizarea elastomerilor, cum sînt SBR şi NBR, precum şi la protecţia unei game largi de materiale plastice.

El mai poate fi utilizat la produsele pe bază de cauciuc şi la adezivii care vin în contac continuu sau repetat cu produsele alimentare.

Informations Chimie nr. 284, iun. 1987, p. 10.

L.B.

·cooperare-dezvoltare

Instalaţia de producere a îngrăşămintelor NPK, cu o capacitate de 330 000 t/an, a societăţii National Fertilizer Co. din Nigeria a fost terminată. La început vor fi produse 650 t/zi DAP şi MAP, şi cînd vor exista toate materiile prime necesare se va trece şi la producerea îngrăşămintelor NPK.

Phosphorus and Potassium, nr. 154, mar.-apr., 1988, p. 10.

L.B.

Instalaţiile de producere a DAP de la Jorf Lasfar, Maroc, aparţinînd societăţii OCP, au început să producă peste capacitatea lor nominală de 1 mil. t/an. Societatea Technip încearcă acolo un nou echipament de pompare, pentru a înlătura problema nămolului, care a împiedicat producerea TSP. Acest lucru va permite să se producă 184 000 t/an P_2O_5 TSP, dacă condiţiile de piaţă vor fi favorabile.

Phosphorus and Potassium, nr. 154, mar.-apr. 1988, p. 9.

L.B.

Societatea Tanzania Fertilizer Co. a investit 20 mil. dolari pentru reamenajarea instalaţiilor de acid sulfuric şi acid fosforic, permiţîndu-le astfel să devină sursa principală de obţinere a îngrăşămintelor fosfatice din Africa de Est. Îmbunătăţirile planificate vor dura 2 ani şi vor include reconstruirea instalaţiei de acid sulfuric, reamenajarea instalaţiei de acid fosforic şi modernizarea instalaţiilor de amestecare şi compoundere. Produsele principale care se vor obţine vor fi TSP şi îngrăşămintele NPK.

Phosphorus and Potassium, nr. 154, mar.-apr. 1988, p. 10.

L.B.

În R. P. Chineză s-a aprobat construirea unui complex de îngrăşăminte la Yunnan. El va fi terminat în două faze, pînă în anul 1995, şi va produce 180 000 t/an fosfor galben (prin convertirea a 400 000 t/an P_2O_5 acid fosforic pur) şi 1,2 mil. t/an nămol cu calciu. Printre îngrăşămintele pe care le va produce complexul, prioritate va avea fosfatul de amoniu. Investiţiile necesare se vor urca la 350 mil. dolari.

Phosphorus and Potassium nr. 154, mar.-apr. 1988, p. 11.

L.B.

Societatea Great Lakes Chemical şi-a mărit cu 50% capacitatea de producere a bromclordimetilhidantoinei. Aceasta este un biocid utilizat în piscine, ape industriale şi la tratarea apelor poluate. Instalaţia a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1987.

Informations Chimie nr. 288, nov. 1987, p. 121.

L.B.

Societatea Eastern Nitrogen Ltd. va construi o nouă instalaţie de granulare la Newcastle, care va avea o capacitate de producţie de 300 t/zi azotat de amoniu şi va utiliza procedeul Kaltenbach Thuring. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1990.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 8.

L.B.

În Argentina, societatea Spie Batignolles va construi o instalaţie pentru producerea ureei în provincia Neuquen, pentru a utiliza rezervele de gaz ale acestei provincii.

Instalaţia va avea o capacitate de 80—100 000 t/an, va costa aproximativ 80 mil. dolari şi va intra în producţie în anul 1991.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 8.

L.B.

R. P. Chineză a prevăzut construirea unei rafinării şi a unui complex petrochimic în Mongolia. Rafinăria va avea capacitatea de producţie de 3 179 800 l, iar complexul petrochimic va fi capabil să producă 300 000 t/an amoniac şi 520 000 t/an uree. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1992.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 8.

L.B.

Societatea Norsk Hydro va construi la Ambes, în apropiere de Bordeaux, o instalaţie pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 1 150 t/zi, şi una pentru producerea azotatului de amoniu, cu o capacitate de 1 500 t/zi. Investiţiile necesare vor fi de 158 mil. dolari.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. p. 8.

L.B.

Guvernul indonezian a aprobat societăţii Pupuk Sriwidjaja (Pusri) să con-

struiască o nouă instalaţie pentru producerea de amoniac/uree care se va denumi Pusri 1 B şi va avea o capacitate de 570 000 t/an uree. Această instalaţie va înlocui vechea instalaţie Pusri 1, cu o capacitate de 100 000 t/an uree, şi va intra în funcţiune în anul 1990.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 8.

L.B.

Instalaţia de producere a îngrăşămintelor NPK de la Porsgrunn Norvegia, denumită Porsgrunn 3, a intrat în funcţiune. Ea a fost construită de societatea Norsk Hydro şi are o capacitate de producţie de 800 000 t/an. Se pare că societatea Norsk Hydro va putea să mărească capacitatea acestei instalaţii pînă la 1,2 mil. t/an NPK.

Nitrogen nr. 173, mai-iun. 1988, p. 9.

L.B.

Societatea Qatar Fertilizer Co. (Qafco) a anunţat că va construi o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 1 500 t/zi. Instalaţia va fi amplasată la complexul de la Umm Sa'id, va utiliza ca materie primă gazul natural, construcţia ei va începe în decurs de un an şi va fi terminată în 30 de luni.

Nitrogen, nr. 173, mai-iun. 1988, p. 10.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea acidului superfosforic cu o capacitate de 100 000 t/an P_2O_5 (ca acid fosforic) va fi construită la Cherepovetz, U.R.S.S. De asemenea se va mai construi o nouă instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor lichide de calitatea 11-37-0. Aproximativ 10 000—30 000 t/an din aceste îngrăşăminte vor fi exportate în Franţa.

Fertilizer International, nr. 266, oct. 1988, p. 8.

L.B.

În R. P. Chineză, la Iangsu, vor intra în funcţiune două instalaţii pentru producerea DAP. A treia instalaţie pentru fabricarea DAP, cu o capacitate de 660 000 t/an, este în curs de construcţie la Quinhuangdoo, în provincia Hebei.

Fertilizer International, nr. 266, oct. 1988, p. 10.

L.B.

A început construcţia unei noi instalaţii pentru producerea ureei, la Fieri Valone, în R. P. Albania. Instalaţia va avea o capacitate de 46 000 t/an şi va fi construită de R. P. Chineză, va costa aproximativ 30 mil. dolari şi va intra în funcţiune în anul 1992.

Nitrogen, nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 11.

L.B.

La Saskatchewan, Canada, se va construi prima instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor cu azot, care va avea o capacitate de 1 000—1 500 t/zi amoniac, utilizînd ca materie primă gazul natural din regiune. Instalaţia va costa aproximativ 250—350 mil. dolari canadieni.

Nitrogen, nr. 174, iul-aug. 1988, p. 11.

L.B.

La Ferrara, în Italia, societatea Agrimont a pus din nou în funcţiune instalaţia de producere a ureei, cu o capacitate de 258 000 t/an. N. Instalaţia a fost reamenajată de societatea Tecnimont pentru 14,8 mil. dolari şi va utiliza o tehnologie cu consum redus de energie.

Nitrogen, nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 11.

L.B.

Un nou complex de îngrăşăminte este planificat să fie construit la Yaskovo, U.R.S.S.; complexul va mai produce intermediari pentru fibre şi pesticide. Acesta va avea următoarele capacităţi de producţie: 1,5mil. t/an amoniac, 900 000 t/an uree, 200 000 t/an acid azotic, 70—80 000 t/an caprolactamă, 120 000 t/an acid adipic, 60 000 t/an melamină şi 60 000—70 000 t/an substanţe chimice nespecificate.

Nitrogen, nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 12.

L.B.

Societatea elveţiană Ammonia Cosale SA a încheiat o serie de contracte privind furnizarea de noi instalaţii de tipuri şi proiecte diferite. Astfel, va furniza societăţii Erdoelchemie din R. F. Germania, pentru instalaţia de amoniac, cu o capacitate de 900 t/zi, un schimbător de căldură cu 4 straturi. De asemenea, instalaţia de amoniac, a societăţii ICI, cu o capacitate de 1 450 t/zi, va fi echipată cu un schimbător de căldură cu 3 straturi, iar cea a societăţii Agico Chemicals din S.U.A., de la Donaldsonville, cu o capacitate de 1 224 t/zi, va fi echipată cu schimbătoare de căldură cu 4 straturi.

Nitrogen, nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 13.

L.B.

O nouă instalaţie pentru recuperarea sulfatului de amoniu a fost montată la complexul de la Billingham al societăţii ICI. Instalaţia costă aproximativ 6 mil. lire şi va recupera sulfatul de amoniu de la instalaţia de producere a metacrilatului de metil.

Nitrogen, nr. 174, iul.-aug. 1988, p. 13.

L.B.

În R.F.S. Iugoslavia, la Zorka, au intrat în funcţiune instalaţiile de producere a îngrăşămintelor NPK şi azot, cu capacităţi de 345 000 t/an NPK şi 413 000 t/an CAN. Construcţiile au fost făcute de societatea Krebs et Cie. Instalaţiile vor utiliza tehnologia Stamicarbon.

Phosphorus and Potassium, nr. 156, iul.-aug. 1988, p. 11.

L.B.

Societatea Soquimich din Chile intenţionează să utilizeze surplusul de acid sulfuric de la topitoriile de cupru şi în acest scop va construi în apropierea acestora o instalaţie pentru producerea de acid fosforic, care va fi utilizat la instalaţiile de producere a superfosfatului triplu, cu o capacitate de 160 000 t/an şi a DAP, cu o capacitate de 80 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 156, iul.-aug. 1988, p. 12.

L.B.

Societăţile Davy McKee şi China National Chemical Construction Corp. au semnat un contract în valoare de 4 mil. dolari în vederea construirii, la Xuanwei, a unei instalaţii pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 275 000 t/an P_2O_5, care va intra în funcţiune în anul 1991.

Phosphorus and Potassium, nr. 156, iul.-aug. 1988, p. 12.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfuric pe bază de pirită, cu o capacitate de 200 000 t/an, a intrat în funcţiune la Da Chang Zhen, R. P. Chineză. Instalaţia a fost construită de societatea Lurgi GmbH şi va utiliza procedeul cu absorbţie dublă; Producţia va fi utilizată pentru obţinerea îngrăşămintelor.

Sulphur nr. 196, mai-iun. 1988, p. 12.

L.B.

Societăţile British Coal şi Ruhrkohle vor construi o instalaţie de lichefiere a cărbunelui la Point of Ayr în Anglia. Instalaţia va fi capabilă să trateze 2,5 t/zi cărbune şi va costa 36 mil. lire. Tehnologia utilizată va fi cea a societăţii British Coal, de extracţie prin solvent, un procedeu cu randament mare care nu furnizează produse secundare.

Informations Chimie, nr. 283, mai 1987, p. 64.

L.B.

Grupul Monsanto a aprobat un proiect de mai multe milioane dolari destinat extinderii cu 50% a capacităţii de producere, în Europa, a foilor intermediare Soflex din polivinilbutiral, utilizate pentru fabricarea parbrizelor de securitate şi a geamurilor la construcţii.

Informations Chimie nr. 283, ma 1987, p. 64.

L.B.

CHIMIE FIZICĂ

Permitivităţi statice relative ale suspensiilor. Studiind permitivităţile statice relative ale suspensiilor (şi emulsiilor) s-a verificat aplicabilitatea „formulelor aditive". S-a constatat că numai patru din ecuaţiile utilizate în literatură dau aproximări adecvate. Datorită simplităţii ei, ecuaţia Looyenga $\left(\varepsilon_m = \left[\varepsilon_0^{1/3} + f_s\left(\varepsilon_s^{1/3} - \varepsilon_0^{1/3}\right)\right]^3\right)$ este superioară celorlalte. Avînd numărul necesar de date experimentale, ecuaţia $\varepsilon_m = f_s\varepsilon_s + (1 - f_s)\varepsilon_0 + Af_s(1 - f_s)$ poate fi considerată ca o bună formulă de interpolare. Permitivităţile statice relative a două roci (una clinoptilolitică şi una mordenitică) au fost determinate cu titlu de exemple.

GIANNAKAROS, G., SZASZ, A. şi LISZI, J., Acta Chim. Hung., **125**, nr. 4, 1988, p. 595.

A.W.

Stadiul tratării coloranţilor organici apţi de emisie laser, prin prisma teoriei moleculare. Calculul geometriei moleculare în diferite stări electronice şi determinarea comportării radiative şi neradiative a moleculelor constituie o condiţie prealabilă decisivă pentru tratarea fluorescenţei substanţelor organice şi a coloranţilor apţi pentru emisie laser, prin intermediul teoriei moleculare. În articol se discută posibilităţile actuale ale teoriei moleculare în privinţa posibilităţilor care sînt esenţiale pentru o capacitate potenţială de emisie laser. Pe această bază s-a încercat să se propună un model teoretic molecular unificat care ia în consideraţie actualul nivel al cunoştinţelor. Autorii consideră că prezentul stadiu metodic al teoriei moleculare nu este suficient de pregătit pentru cîmpul larg de utilizări al moleculelor mari de coloranţi. Domenii cum sînt cuplajul spin—orbită în molecule, interacţiunea moleculelor cu solvenţii şi dezactivarea intermoleculară neradiativă sînt incomplet explorate în privinţa problemelor practice ale spectroscopiei. În acest sens, problema expusă este de mare actualitate ştiinţifică şi de o importanţă practică directă.

GUSTAV, K. şi COLDITZ, R., Z. Chem., **28**, nr. 9, 1988, p. 309.

A.W.

Spectrele micro-Raman ale superconductorilor YBaCuO. Un studiu sistematic al spectrelor Raman ale materialelor superconductoare Y-Ba-Cu-O în diferite condiţii experimentale clarifică rezultatele contradictorii date în literatură. În condiţiile determinate şi datorită tehnicii micro-Raman, se pot obţine spectre Raman polarizate reproductibile şi se poate propune o interpretare coerentă a structurii $YBa_2Cu_3O_7$ şi $EuBa_2Cu_3O_7$. În cazul $YBa_2Cu_3(OF)_7$ s-a constatat că atomii de fluor introduşi se localizează mai curînd în unităţile CuO piramidale decît în catenele de CuO.

HUONG, PH. V., GRENIER, I. C. şi BEZDICKA, P., Croat. Chem. Acta, **61**, nr. 2, 1988, p. 201.

A.W.

Efectul iradierii gama asupra 5-hidroxi-1-triptofanului şi 5-hidroxitriptaminei. S-a studiat efectul iradierii gama asupra soluţiilor apoase a doi compuşi biologici activi: 5-hidroxi-1-triptofan (HT) şi 5-hidroxitriptamină (5HT), prin spectrofotometrie în UV. S-a constatat că iradierea cu doze de 100—1500 Gy, produce descreşterea intensităţilor de absorbţie la λ_{max}. S-a observat că *p*H-ul descreşte cu creşterea dozei de iradiere. Compararea raporturilor absorbanţelor demonstrează că, în aceleaşi condiţii de iradiere, 5-HT este mult mai sensibil la radiaţii decît HT.

UPADHYAI, S. N., SINGH, R. P., GUPTA, S. K. şi GHOSE, A., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 5, 1988, p. 560.

T.S.

Măsurători de densitate în sistemul succinonitril—apă. Utilizînd metoda directă a lui Arhimede, s-a măsurat variaţia densităţii sistemului apă—succinonitril, în funcţie de temperatura şi compoziţia amestecului. S-a constatat că pentru o compoziţie determinată, densitatea variază liniar cu temperatura, în timp ce la temperatură constantă, densitatea variază liniar cu compoziţia. La frontiera dintre faze există o inversiune de densitate: faza bogată în apă este mai densă la temperaturi peste 45°C, iar faza bogată în succinonitril este mai densă la temperaturi sub 45°C.

LEE HONG, N. G. şi SADOWAY, D. R., Can. J. Chem., **66**, nr. 9, 1988, p. 2 428.

T.S.

Volumele în exces şi constantele dielectrice în exces ale amestecurilor NMF, EtOH şi HMPT cu apă. Au fost măsurate volumele în exces ale amestecurilor N-metilformamidă (NMF), etanol şi hexametilfosfortriamidă (HMPT) cu apa la 25°C. Rezultatele indică faptul că interacţiunea între apă şi solvenţii organici creşte prin descreşterea patrametrilor de polaritate E_T, mărirea numărului de donori şi a numărului de acceptori din solvenţii organici. Interacţiunea solvent-solvent din amestecul utilizat creşte cu creşterea termenului ion—dipol $\left(\frac{\mu_2}{\delta^2}\right)$ şi creşterea energiilor libere de interacţiune dipol—dipol ($\Delta G_{dip-dip}$).

GOMMA, E. A., Proceedings, B, **91**, nr. 4, 1988, p. 363.

T.S.

Echilibrul între Bi_2O_3 şi Bi_5O_7I în soluţii apoase la 10—60°C şi în atmosferă de oxigen la 500—800°C. S-a măsurat echilibrul între Bi_5O_7I şi Bi_2O_3 în contact cu soluţii apoase, la 10—60°C, sau cu oxigen la presiune joasă (0,2—100 kPa), la 550—800°C. În sistemele apoase, s-au măsurat activităţile în funcţie de *p*H şi de temperatură. În sistemele neapoase, s-a făcut apel la metode spectrofotometrice pentru a măsura presiunile parţiale ale iodului în timpul variaţiei temperaturii şi presiunii parţiale a oxigenului. Pe baza măsurătorilor, s-au calculat entalpia standard de formare şi entropia Bi_5O_7I şi s-au evaluat valorile corespunzătoare pentru BiOI. Rezultatele pot fi combinate pentru obţinerea unei evaluări autocoerente a relaţiilor de fază între Bi_5O_7I şi Bi_2O_3, pînă la 800°C. Sînt discutate pe scurt unele echilibre care implică BiOI.

TAYLOR, P. şi LOPATA, V. J., Can. J. Chem., **66**, nr. 10, 1988, p. 2 664.

T.S.

Efectele agregării, fixării ionilor de semn contrar şi adaosurilor de NaCl asupra difuziunii soluţiei apoase de albastru de metilen. S-a utilizat o versiune simplificată a tehnicii conductometrice Harned pentru a se măsura difuziunea liniară a colorantului autoasociat, clorură de albastru de metilen, în apă la 25°C. În timp ce concentraţia colorantului trece progresiv de la 0,0006 la 0,02 mol. dm^3, agregarea monomerilor de colorant şi fixarea ionilor clorură provoacă o creştere a coeficientului de difuziune liniară a colorantului de la $0{,}83 \cdot 10^{-9}$ la $0{,}63 \cdot 10^{-9}$ m^2.s^{-1}. Sînt raportaţi de asemenea coeficienţii de difuziune ternară ai soluţiilor apoase de clorură de albastru de metilen +NaCl. Aceste rezultate indică faptul că adaosuri de mici cantităţi de NaCl (0,005 sau 0,01 mol. dm^3) reduc sensibil difuzibilitatea colorantului şi că fiecare mol de colorant care difuzează antrenează 0,2—0,7 mol NaCl. Se discută pe scurt, difuziunea colorantului în urme, în prezenţa unui mare exces de electrolit, care acţionează ca suport inert.

LEAIST, D. G., Can. J. Chem., **66**, nr. 9, 1988, p. 2 452.

T.S.

Studiul supratensiunii de hidrogen în amestecuri de acid clorhidric—metanol—apă. S-a studiat supratensiunea hidrogenului (η)pe electrodul lichid de galiu în amestecuri de metanol—apă cu compoziţii diferite, conţinînd 1 mol/dm^{3}HCl. S-a constatat că, dacă fracţia molară a metanolului, $x_{met} < 0{,}7$, η descreşte cu creşterea lui x_{met}, în timp ce în amestecuri cu un conţinut mai ridicat de metanol, η creşte, iar la $x_{met} \approx 0{,}9$ supratensiunea trece printr-un maxim. Folosind metoda Afanasiev, s-a calculat variaţia vitezei de degajare a hidrogenului (valorile ln k_θ/k_0) cu compoziţia amestecurilor de metanol—apă, pentru sistemul galiu—metanol—apă—acid clorhidric. Valorile ln k_θ/k_0 calculate teoretic şi obţinute experimental la o supratensiune $\eta = 0$ V concordă numai între limite strînse de compoziţie, $x_{met} \approx 0{,}7-0{,}9$, în cazul electrodului de galiu, în timp ce valorile calculate din densităţi de curent la supra-

tensiuni mai negative, de −0,60−0,70 V, concordă într-un interval mai larg de compoziţie a amestecului $x_{met} \approx 0{,}5-1{,}0$ cu valorile calculate teoretic. Pe de altă parte, în cazul sistemului mercur—apă—metanol—acid clorhidric, valorile experimentale $\ln k_0/k_0$ măsurate la o supratensiune $\eta = 0$ V prezintă de asemenea o bună concordanţă cu valorile calculate teoretic. Aceste diferenţe pot fi atribuite în primul rînd hidrofilicităţii diferite a metalelor de electrozi date (Hg şi Ga).

SZABO, K. şi MIKA, I., Acta Chim. Hung., 125, nr. 3, 1988, p. 503.

A.W.

Oxidarea electrochimică a unor complecşi de ruteniu şi fier pe un electrod format dintr-un disc rotativ, în soluţie de acetonitril. În articol se prezintă coeficienţii de difuziune şi vitezele de transfer de sarcină eterogen al unor complecşi de Ru şi Fe cu 2,2'-bipiridină (bpy) şi acetilacetonă (acac), drept liganzi organici, în soluţie de acetonitril. Aceşti parametri au fost determinaţi cu ajutorul metodei cu un electrod dintr-un disc rotativ, care s-a dovedit adecvată pentru estimarea simultană a celor doi parametri. S-a ajuns la următoarele rezultate: voltametria ciclică dovedeşte că reacţiile redox eterogene ale $[Ru[bpy)_3]^{2+}$, $[Fe((bpy)_3]^{2+}$ şi $[Ru(acac)_3]$ au loc în mod reversibil într-un electrolit pe bază de acetonitril: viteza de difuziune se menţine constantă la complecşii examinaţi, în timp ce curentul bazat pe un transfer de electroni variază în funcţie de structura complexului; viteza transferului de electroni tinde să crească odată cu descreşterea potenţialului redox, în acelaşi electrolit. S-a lucrat cu soluţii de complecşi $0{,}5 \cdot 10^{-3}-2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol. dm^{-3} în acetonitril conţinînd 0,1 mol.dm^{-3} $(C_2H_5)_4NBF_4$ (tetrafluoroborat de tetraetilamoniu).

MORITA, M., TANAKA, Y., TANAKA, K., MATSUDA, T. şi MATSUMURA-INOUE, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 8, 1988, p. 2 711.

E.B.

Proprietăţile de la suprafaţă a oxidului de titan hidratat microcristalin obţinut prin hidroliza termică din soluţie de $TiCl_4$. Activitatea adsorbtivă sau catalitică a oxidului de titan hidratat depinde puternic de proprietăţile lui de la suprafaţă, care proprietăţi depind la rîndul lor de metoda şi condiţiile de preparare. În prezentul studiu s-au investigat proprietăţile de la suprafaţa oxizilor de titan hidrataţi obţinuţi prin metoda hidrolizei termice a $TiCl_4$. S-au cercetat influenţele cauzate de concentraţia iniţială a $TiCl_4$ şi a adiţiei de uree în timpul hidrolizei termice asupra proprietăţilor de la suprafaţa oxidului de titan hidratat. Aceste proprietăţi au fost examinate prin adsorbţia/desorbţia de azot la 77 K şi prin adsorbţia ionului fluorură. Deoarece oxizii de titan hidrataţi obţinuţi prin metoda indicată sînt de obicei de tip anatas sau rutil, microcristalin, se face o discuţie a structurilor porilor. Calculele efectuate cu privire la arile suprafeţelor la anatas şi rutil microcristalini arată că ariile suprafeţelor corespund suprafeţei externe a cristalitelor primare. Ca urmare, structurile porilor pot fi reprezentate printr-o distribuţie spaţială a cristalitelor primare. Distribuţiile de pori la oxizii de titan hidrataţi de tip anatas pot fi analizate cu ajutorul modelului de sfere strînse, în care se consideră un sistem format din mici particule sferice de mărime uniformă.

OOI, K., MIYAI, Y., KATOH, S. şi SUGASAKA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 8, 1988, p. 2 721.

E.B.

Influenţa N-metilării clorurii de dodecilamoniu asupra adsorbţiei din soluţiile ei micelare. În lucrări anterioare cu privire la adsorbţia clorurii de dodecilamoniu (CDA) şi clorurii de dodeciltrimetilamoniu (CDTA) din soluţia lor micelară, la interfaţa apă/aer, autorii au arătat că schimbările cantităţilor termodinamice, asociate cu adsorbţie şi formare de micele, sînt puternic influenţate de structura chimică a grupei frontale. Prezentul studiu se referă la influenţa N-metilării succesive a CDA asupra adsorbţiei şi formării de micele şi la adsorbţia clorurii de dodecilmetilamoniu (CDMA) şi clorurii de dodecildimetilamoniu (CDDA) pe interfaţa soluţie apoasă/aer la concentraţii în jurul concentraţiei micelare critice (cmc). Tensiunea superficială a fost măsurată în funcţie de temperatură, la concentraţii fixate în jurul cmc, sub presiune atmosferică. Cantităţile termodinamice — entropia şi energia de adsorbţie pentru starea monomeră în soluţie apoasă şi starea micelară — au fost evaluate prin aplicarea ecuaţiilor termodinamice pentru adsorbţie la valorile tensiunii superficiale. Comparînd aceste cantităţi termodinamice cu cele obţinute pentru CDA şi CDTA, se poate constata că N-metilarea la CDA are influenţă considerabilă asupra filmului adsorbit, cu modificarea densităţii superficiale, a entropiei şi a energiei atunci cînd au loc modificări la geometria şi hidrofilicitatea grupei frontale polare.

ARATONO, M., OKAMOTO, T., IKEDA, N. şi MOTOMURA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 8, 1988, p. 2 773.

E.B.

Proprietăţile gazului natural la temperaturi de 260—330 K şi presiuni pînă la 3 MPa. Pentru studierea a două probe de gaz natural, de compoziţii diferite, s-au efectuat măsurători ale proprietăţilor: presiune, volum, temperatură, combinînd determinări ale densităţii gravimetrice şi factorul de compresibilitate prin metoda expansiunii. Începînd de la temperaturi de 50°C, se ating stări, în vecinătatea sistemului bifazic, prin răcire cvasiizocoră. Deviaţia relativă a valorilor densităţii sînt sub 6.10^{-4} în direcţia corelare cu eroarea relativă a măsurătorilor de 1.10^{-3}. Pentru estimarea influenţei adsorbţiei fluidului de studiat pe pereţii recipientului de presiune, s-a urmărit gravimetric adsorbţia gazului natural şi a componentelor sale principale pe suprafaţă metalului. Măsurătorile astfel obţinute sugerează că pentru vase mici fracţiunea masei de gaz adsorbită nu depăşeşte 5.10^{-5} din masa de gaz totală.

BLANKE, W. şi WEISS, R., Erdoel Erdgas Kohle, 104, nr. 10, 1988, p. 412.

T.S.

Modelarea oxidării termice a siliciului. Oxidarea termică a siliciului este o treaptă standard în procesul de fabricare a circuitelor integrate. S-a dedus un model generalizat monodimensional pentru oxidarea uscată a siliciului, care ţine cont de un transfer simultan de căldură şi de masă. O versiune simplificată a modelului a fost rezolvată pentru a prezice creşterea stratului de oxid, funcţie de temperatura de reacţie. Valorile prezise sînt în bună concordanţă cu observaţiile experimentale. Modelul permite de asemenea predicţia gradienţilor de temperatură la interfaţa $Si-SiO_2$. împreună cu profilurile de temperatură aproximative în regiunile Si şi SiO_2. S-a constatat că gradienţii de temperatură sînt nesemnificativi pentru sistemul de oxidare uscată $Si-SiO_2$.

SINGH, S. K., SCHLUP, I. R., FAN, L. T. şi SUR, B., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 9, 1988, p. 1 707.

A.W.

Tratarea matematică a comportării unor amestecuri de hidrocarburi în prezenţă de vapori de apă. Pe baza unor considerente fizice şi matematice a fost stabilit un model matematic, uşor de mînuit şi simplu, pentru calcularea echilibrelor vapori—lichid (EVL), la amestecuri de hidrocarburi, în prezenţă de vapori de apă. Acest model a fost introdus într-un program de computer. Acest program a fost destinat atît pentru calcularea echilibrului de vaporizare într-un punct din proces, cît şi pentru simularea unor sisteme tehnologice, alcătuite din mai multe etape. Întregul model matematic a fost conceput pentru interpretarea matematică a uleiurilor minerale. Însă în amestecuri pot apărea şi componente discrete. De aceea, pentru aplicare la uleiuri minerale, trebuie folosit un model cu pseudocomponente. Cifrele K pentru echilibrul de vaporizare sînt calculate, pentru componente discrete, din presiunea de vapori, iar pentru pseudocomponente — cu o relaţie indicată. Ţinînd seamă de eficienţă, programul propus poate înlocui pe cel indicat în literatură. El este utilizabil la presiuni de pînă la circa 1 MPa. Pentru demonstrarea eficienţei modelului matematic este prezentată calcularea unei analize a fierberii unui ulei mineral. O comparaţie între valorile calculate şi cele stabilite experimental arată o bună concordanţă.

REIFFARTH, ST. şi MÜHLING, K., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 11, 1988, p. 485.

E.B

Cinetica şi termodinamica procesului de vopsire a policaproamidei în mediu apos. S-a cercetat cinetica şi termodinamica vopsirii policaproamidei (PCA) granulate cu coloranţi solubili în apă. S-a constatat că pentru procesul de vopsire menţionat este aplicabilă izoterma hiperbolică a lui Langmuir care descrie sorbţie monomoleculară pe centrele active. Prezenţa în masă a agentului antistatizant DETA 80 nu modifică desfăşurarea şi caracterul procesului de vopsire, dar are un efect de intensificare la vopsire cu coloranţi acizi, măreşte viteza şi gradul de sorbţie de echilibru. Procesul de sorbţie a colorantului de către granulatul de PCA are caracter endoterm.

LAZAROVA, R. şi GARVANSKA, R., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 8, 1988, p. 353.

T.A.

Cinetica extracţiei uraniului (VI) din soluţii de acid azotic cu acid bis(2-etilhexil)fosforic. S-a utilizat o celulă de transfer cu arie interfacială constantă pentru a determina vitezele iniţiale de extracţie şi stripare cu faze apoase conţinînd 0,111—6 mol/dm³ acid azotic şi pînă la 0,0267 mol/dm³ uraniu şi faze organice diluate cu kerosen conţinînd 0,01265—0,0894 mol/dm³ acid bis(2-etilhexil)fosforic (HDEHP) dimer şi pînă la 0,00963 mol/dm³ uraniu. Viteza de extracţie este de ordinul 1/2 în raport cu concentraţie HDEHP dimer în faza organică, de ordinul I în raport cu concentraţia uranului în faza apoasă şi descreşte uşor cu creşterea acidităţii fazei apoase. Viteza de stripare este de ordinul I respectiv zero pînă la 1/2 invers în raport cu concentraţiile de uraniu, respectiv de HDEHP dimer în faza organică şi de ordinul zero pînă la II în raport cu concentraţia acidului azotic în faza apoasă. Se propune o schemă cinetică şi se evaluează de asemenea şi constantele de viteză aparente.

HUANG, T.-CH. şi HUANG, CH.-T., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 9, 1988, p. 1 675.

A.W.

Reacţii de substituţie aromatică electrofilă. S-a studiat cinetica iodurării anilinei, fenolului şi anisolului cu monoclorură de iod în soluţie apoasă de metanol 30% (v/v), în prezenţa şi absenţa agenţilor de suprafaţă anionici. Reacţia prezintă o dependenţă de ordinul unu faţă de [ICl] şi [substrat] şi global, de ordinul doi. Au fost investigate efectele acidului percloric şi clorurii de sodiu. Influenţa variaţiei constantei dielectrice asupra constantei de viteză de reacţie a fost testată cu metanol şi DMF. Pe baza rezultatelor, s-a propus şi discutat un mecanism de reacţie adecvat. Valorile parametrilor de activare sînt în acord cu mecanismul propus.

SHASHIDHAR, G. V. S., SATYANARAYANA, N. şi SUNDARAM, E. V., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 5, 1988, p. 346.

T.S.

Studii spectroscopice cu privire la reacţiile de extragere intramoleculară de hidrogen la *n*-alchil-antrachinon-2-carboxilaţi. Anterior, autorii au studiat efectele cîmpului magnetic asupra reacţiei de extragere de hidrogen la antrachinone în soluţii micelare apoase de dodecilsulfat de sodiu (DSS), unde DSS acţionează el însuşi ca donor de hidrogen. Ca analog intramolecular al reacţiei între antrachinona excitată triplet şi DSS, s-a considerat reacţia intramoleculară a antrachinonei cu catenă laterală metilenică. În prezentul studiu s-a urmărit efectul lungimii catenei metilenice asupra proceselor fotochimice şi fotofizice ale *n*-alchil-antrachinon-2-carbonaţilor (AQ—*n*, unde $n = 2-20$). Ca tehnici s-au folosit: fotoliza în stare staţionară, fosforescenţa, fotoliza cu fascicul laser şi fluorescenţa în două trepte indusă de laser. S-a constatat că cromoforul de antrachinonă indusă triplet extrage un atom de hidrogen din catena laterală metilenică. Viteza de extragere creşte cu creşterea lungimii catenei. Etapa determinantă de viteză este ciocnirea dintre atomul de carbon carbonilic de la cromoforul de antrachinonă în stare excitată şi atomul de hidrogen din catena metilenică. Frecvenţa ei depinde de lungimea catenei: la moleculele cu catenă scurtă, intervine o împiedicare sterică; la moleculele cu catenă lungă ($n > 10$), viteza de reacţie creşte în acord cu frecvenţa ciocnirilor dintre grupele carbonil şi metilen. Pentru acestea din urmă, creşterea vitezei este de circa $1{,}5 \cdot 10^4$ s^{-1} pe unitate adiţională de metilen. În comparaţie cu *n*-alchil-benzofenil-4-carboxilaţii (BP—*n*), la AQ—*n* vitezele de extragere de hidrogen sînt de cîteva ori mai mari. Această diferenţă este atribuită, predominant, reactivităţii mari a tripletului de antrachinonă şi, parţial, existenţei a două centre de reacţie în cromoforul de antrachinonă. Pe baza similarităţii fotochimice şi fotofizice între AQ—*n* şi BP—*n*, se consideră că fotoreacţia la AQ—*n* este controlată conformaţional, preechilibrul conformaţional al catenei determinînd reactivitatea.

TANIMOTO, Y., UEHARA, M., TARASHIMA, M. şi ITOH, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 9, 1988, p. 3 121.

E.B.

Influenţa temperaturii asupra desfăşurării polimerizării anionice a caprolactamei iniţiată cu dicaprolactamat-bis-(2-metoxietoxi)-aluminosodic. S-a cercetat capacitatea de iniţiere a dicaprolactamatului bis-(2-metoxietoxi)-aluminosodic (produs cehoslovac comercializat sub denumirea de Dilaktamat), în procesul de polimerizare anionică a caprolactamei în prezenţă de N-acetilcaprolactamă şi 2,4-toluilendiizocianat drept activatori. Din experimentarea efectuată a reieşit că Dilaktamatul este un iniţiator eficient al polimerizării anionice a caprolactamei. Cu creşterea temperaturii se reduce durata reacţiei de polimerizare, dar creşte timpul de inducţie a cristalizării şi timpul de cristalizare a polimerului. În acelaşi timp cresc dimensiunile sferoliţilor în PA-6. În studiul efectuat s-a folosit metoda analizei termice diferenţiale care s-a dovedit adecvată pentru urmărirea polimerizării caprolactamei.

KELAR, K., Polimery, **33**, nr. 10, 1988, p. 357.

T.A.

Studiul cinetic al decarboxilării şi dezaminării aminoacizilor. A fost investigată cinetica decarboxilării şi dezaminării aminoacizilor cu N-brom-N-sodiu-*p*-toluensulfonamidă, în mediu de acid percloric. Reacţia urmează o cinetică de ordinul unu faţă de [oxidant] şi [substrat]. Variaţia tăriei ionice a mediului şi adiţia produsului de reacţie, *p*-toluensulfonamidă, nu are efect asupra vitezei de reacţie. A fost studiat efectul variaţiei constantei dielectrice a mediului asupra vitezei de reacţie. Parametrii de activare au fost calculaţi din diagrama Arrhenius. S-a propus un mecanism în acord cu rezultatele obţinute. S-a testat validitatea ecuaţiei Taft.

GOWDA, B. T. şi VIJAYALAKSHMI RAO, R., J. Indian Chem. Soc. **65**, nr. 5, 1988, p. 339.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Studii tensametrice pe poliacrilamide. Lucrarea demonstrează că tensametria sensibilă la o fază este o metodă adecvată şi utilă pentru analiza soluţiilor apoase diluate ale poliacrilamidelor şi derivaţilor asociaţi. S-au obţinut curbele standard pentru concentraţii în domeniul 9—25 p.p.m. cu limitele de detecţie variind între 0,7 şi 2 p.p.m. S-au discutat metodele care permit modificarea limitei de detecţie şi s-au făcut exemplificări. Se prezintă un tabel rezumativ al interferenţelor tipice şi al efectelor lor şi se discută analiza poliacrilamidelor după operaţia de spălare a cărbunilor.

SMITH-PALMER, T., WENTZELL, B. R. şi DONINI, J. C., Can. J. Chem. **66**, nr. 10, 1988, p. 2 658.

T.S.

Determinare automată a SO_2 cu ajutorul titrării coulometrice neutralizante. S-a elaborat o metodă automată de determinare a SO_2 la nivel de micrograme folosind principiul titrării coulometrice neutralizante. SO_2 se absoarbe într-o aparatură specială, reprezentată într-o schemă, care permite urmărirea obiectivă spectrofotometrică a absorbţiei cu compensarea concomitentă automată a modificărilor compoziţiei soluţiei cu ajutorul hidroxidului de sodiu, care se generează in situ coulometric pe un catod de platină. Metoda permite deter-

minarea SO_2 în probe de gaze şi a sulfitului în probe lichide; modul de lucru este discontinuu, simplu şi rapid. Metoda este sensibilă şi poate fi aplicată şi în prezenţa oxizilor de azot.

CHYLKOVA, J., RIHA, V., şi KUBAT, M., Chem. Prům., 38, nr. 7, iul. 1988, p. 348.

T.A.

Polarografia chinolinei şi a unor derivaţi ai acesteia. Se descriu posibilităţile de analiză a chinolinelor prin diferite metode, mai ales prin polarografie. Se prezintă date noi obţinute experimental de autori, referitoare la aplicarea polarografiei pulsatorii diferenţiale pentru analiza acestor substanţe. Astfel, au fost măsurate potenţialele de vîrf şi curenţii în funcţie de concentraţia ionului de hidroxoniu, puterea ionică, concentraţiile tampon şi de depolarizare. Scopul lucrărilor experimentale a constat în elaborarea de metode pentru determinarea unor concentraţii scăzute de chinoline cu ajutorul polarografiei diferenţiale pulsatorii. Din încercările orientative efectuate reiese că metoda propusă este adecvată şi pentru analiza probelor de compoziţie complexă, de exemplu a materialelor biologice.

MEJSTRIK, V., DRZKOVA, L., SAGNER, Z., PECKOVA, J. şi KRAMPERA, F., Chem. Prům., 38, nr. 7, 1988, p. 361.

T.A.

Metodă spectrofotometrică pentru determinarea toriului şi utilizarea ei la apele reziduale. Nitrofosfonazo-*m*N (NPA-*m*N) este un reactiv selectiv şi sensibil pentru determinarea spectrofotometrică a toriului. Reactivul formează un complex colorat cu toriul în mod instantaneu, în soluţii de acid azotic 0,96—1,44 *n*. Complexul prezintă un maxim de absorbţie la 670 nm cu o absorbtivitate molară aparentă de $1{,}04 \cdot 10^5\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Legea lui Beer este respectată pentru concentraţii de toriu cuprinse între 0 şi 30 μg la 25 ml. În articol sînt redate de asemenea, influenţa mediului. aciditătii, timpului, temperaturii, concentraţiei de reactiv şi interferenţele diverşilor ioni. Metoda a fost utilizată cu succes pentru determinarea toriului în apele reziduale. Experienţe de verificare a metodei pe cantităţi cunoscute de toriu au arătat o recuperare de 98,4—99,6% din cantităţile introduse.

XING-CHU, O., YING-QUAN, Z. şi JUN, C., Acta Chim. Hung., 125, nr. 3. 1988, p. 513.

A.W.

Cromatografia de lichide de înaltă performanţă cu gradienţi a gliceridelor cu utilizarea detecţiei prin difracţie de lumină. HPLC cu gradienţi pe o fază de silice modificată cu cian, utilizînd ca eluent izooctan/izopropanol permite în decurs de 25—30 min efectuarea unor analize generale de mono-, di- şi trigliceride, precum şi de esteri metilici de acizi graşi în gliceride tehnice. Nu este necesară o derivatizare a probelor. Această cromatografie cu gradienţi este posibilă în condiţii de faze normale prin utilizarea unui detector cu „difracţie de lumină", care este în mare măsură insensibil la perturbaţiile liniilor de bază cauzate de efectele solventului.

BRUNS, A., Fat Sci. Technol., 90, nr. 8, 1988, p. 289.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţie de redisıribuire a triclorsilanului într-un reactor cu pat fix. Unul din cele mai importante materiale pentru industria modernă de semiconductori este siliciul monocristal. Lingoul de siliciu monocristal ultrapur se obţine din siliciu policristal prin creştere de cristal. Union Carbide a elaborat un procedeu cu silan pentru a produce siliciu policristal prin depunerea chimică de vapori (CVD) de silan. Acest procedeu transformă mai întîi tetraclorura de siliciu în triclorsilan printr-o reacţie de hidrogenare. Triclorsilanul este convertit în diclorsilan şi apoi în silan prin reacţii de redistribuire. În final, printr-o reacţie de piroliză, silanul este descompus în siliciu policristal. După Hemlock (1982), se poate obţine o viteză de depunere mai mare dacă în reactorul de CVD se utilizează diclorsilan, în loc de triclorsilan. În general, s-a constatat că diclorsilanul este cel mai bun material pentru creşterea epitaxială a circuitelor integrate. Prezentul articol se concentrează asupra reacţiei de redistribuire a triclorsilanului ($HSiCl_3$) la diclorsilan (SiH_2Cl_2) într-un reactor cu pat fix, utilizînd şase tipuri diferite de răşini schimbătoare de ioni, drept catalizatori. Au fost studiate efectele temperaturii, presiunii, mărimii particulelor, lungimii reactorului şi debitului de gaze. S-a constatat că condiţia optimă pentru conversia triclorsilanului este la 80°C şi 80 psig şi utilizînd drept catalizator DOWEX MWA-1. Datele experimentale au indicat că rezistenţele de transfer de masă nu sînt importante. Analiza datelor cinetice a sugerat că această reacţie este de ordinul II în raport cu triclorsilanul pentru reacţia directă şi de ordinul II global faţă de diclorsilan şi tetraclorură de siliciu pentru reacţia inversă. Energia de activare este de 8,62 kcal/mol pentru reacţia directă şi de 7,08 kcal/mol pentru reacţia inversă. S-a propus un mecanism de reacţie cu formarea de intermediari, $RMe_2NHSiCl_3$ şi $RMe_2NHSi_2HCl_6$, pentru a explica reacţia de redistribuire.

LI, K. Y. şi HUANG, C. D., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 9, 1988, p. 1 600.

A.W.

Prepararea şi caracterizarea $BaO.6Al_2O_3$ cu o mare arie a suprafeţei. Autorii au arătat recent că adăugarea de BaO măreşte mult aria suprafeţei la alumină, peste 1000°C. Influenţa BaO depinde puternic de compoziţia oxidică, compoziţia optimă fiind atinsă la o stoichiometrie corespunzătoare pentru $BaO \cdot 6Al_2O_3$, la care aria suprafeţei trece de $6 m^2 g^{-1}$, chiar după calcinare la 1450°C. În mod convenţional, hexaaluminatul de bariu, $BaO.6Al_2O_3$, se prepară din amestec de $BaCO_3$ şi $\gamma - Al_2O_3$. În articol, autorii au arătat că prepararea $BaO.6Al_2O_3$ prin hidroliza alcoxizilor (propoxizilor) metalelor corespunzătoare este un proces superior. în comparaţie cu cel convenţional, în ceea ce priveşte aria suprafeţei. Formarea directă de $BaO.6Al_2O_3$ la temperatură joasă (80°C) are rol important la formarea particulelor fine. Ariile suprafeţelor de $BaO.6Al_2O_3$ derivat din alcoxizi au fost studiate în funcţie de cantitatea de apă folosită pentru hidroliză şi de perioada de agitare a alcoxizilor hidrolizaţi în vederea stabilirii condiţiilor optime. Se consideră că efectele condiţiilor de preparare derivă din diferenţele de microstructură şi structură chimică ale precursorilor hidrolizaţi. Particule fine, monodisperse, de precursori cu conţinut ridicat de oxid conduc la $BaO.6Al_2O_3$ cu o mare arie a suprafeţei, pe cînd aglomerate mari şi particule mari de precursori cauzează reduse arii ale suprafeţelor, după calcinare.

MACHIDA, M., EGUCHI, K. şi ARAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 10, 1988, p. 3 659.

E.B.

Prepararea şi caracterizarea carburilor şi nitrurilor metalelor tranziţionale din grupele IVS-VIB. S-a utilizat sinteza cu temperatura programată într-un curent de gaz reactiv pentru a prepara carburi şi nitruri de elemente tranziţionale din grupele menţionate, în forme cu o mare arie de superfaţă. Materialele au fost caracterizate prin difracţie de raze X, analiză elementară, analiză termogravimetrică, reducere cu temperatura programată, chimisorbţie selectivă a CO şi determinări ale ariei de suprafaţă. S-a dedus că viteza spaţială a gazului de sinteză este un factor important pentru obţinerea unei arii de suprafaţă mari. Energiile de activare pentru sinteză, calculate din profilurile de temperatură furnizează valori apropiate de cele pentru difuziunea oxigenului în oxizi. S-a constatat că temperatura de sinteză este corelată cu punctul de topire al oxizilor primari. Aceste rezultate indică faptul că o treaptă critică în sinteză implică ruperea legăturilor metal—oxigen.

OYAMA, S. T., SCHLATTER, I. C., METCALFE, I. E. III şi LAMBERT, I. M., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 9, 1988, p. 1 639.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Transformări ale inelului heterociclurilor conţinînd fosfor, I. Expansiunea inelului fosfolen-oxizilor prin unu şi doi atomi de carbon în cursul reacţiei de adiţie a diclorcarbenei. În timp

ce în cursul reacţiei de adiţie a diclorcarbenei la legătura dublă a 3-metil-3-fosfolen-1-oxizilor (la-e), în condiţii de transfer de fază se formează produse de tip 6,6-diclor-1-metil-3-fosfabiciclo-[3.1.0]-hexan-1-oxid (2a-2), analogul 3,4-dimetil-1-fenil (3a) s-a transformat după patru trepte de reacţie consecutive (printre care două cu expansiune de inel) în 4,5-diclor-3,6-dimetil-1-fenil-fosfaciclohepta-2,4,6-trien-1-oxid, (7a). În reacţia similară a 3,4-dimetil-1-metoxi-3-fosfolen-1-oxidului (3e), printr-o combinaţie de adiţie de diclorcarbenă, expansiune de inel şi hidroliză, s-a format aductul diclorcarbenic (4e), 1,2-dihidro-3,5-dimetil-4-clor-1-metoxi-fosforin-1-oxid (5e), acizii fosfinici corespunzători (8 şi 9) şi 4,5-diclor-3,6-dimetil-1-metoxi-fosfaciclo-hepta-2,4,6-trien-1-oxid (7e). Aducţii primari de diclorcarbenă (4e, 8) au fost instabili şi prin şedere s-au transformat, cu pierdere de acid clorhidric, în 1,2-dihidro-fosforine (5e, 9).

II. Sinteza 1,2,3,6-tetrahidrofosforin-1-oxizilor şi a 1,2-dihidrofosforin-1-oxizilor din aducţi diclorcarbenici de 3-fosfolen-1-oxid. În reacţia 6,6-diclor-1-metil-3-fosfabiciclo-[3.1.0]-hexan-1-oxizilor (1) cu azotat de argint în alcooli sau apă se formează regioizomerii alcoxi- sau hidroxi-1,2,3,6-tetrahidrofosforin-1-oxizilor (2A şi 2B sau 3A şi 3B). Fiecare izomer se compune din diastereoizomeri. În cursul deshidratării hidroxi-derivaţilor (3) s-au obţinut regioizomerii 1,2-dihidrofosforin-1-oxizilor (4A şi 4B). Constituţia, structura spaţială şi relaţiile conformaţionale ale compuşilor au fost elucidate prin spectroscopie ^{1}H, ^{13}C şi ^{31}P.

KEGLEVICH, GY., PETNEHAZY, I., TÖKE, L., MIKLÓS, P., ALMASY, A. şi TOTH, G., Magy. Kém. Folyoirat, **94**, nr. 6–7, 1988, p. 255 şi 260.

A.W.

Funcţionalizarea C–H regioselectivă a acizilor graşi şi a esterilor lor metilici. Acizii graşi şi esterii lor metilici pot fi clorurati în mod preferenţial la grupele metilenice terminale cu N-alchilcloramine în acid sulfuric. Pentru acidul caprinic şi esterul lui metilic au fost determinate condiţiile de reacţie optime pentru clorurarea selectivă, care au fost apoi transferate la acizi graşi cu catena mai lungă, pînă la acidul stearic. S-au studiat influenţa solventului, a temperaturii şi selectivitatea diverşilor reactivi de clorurare. Clorurile izomere ale esterilor metilici de acizi graşi se pot separa prin cromatografie de gaze pe o coloană capilară. Acizii graşi sînt trecuţi cantitativ cu diazometan în esterii metilici. Identificarea mai exactă a clorurilor s-a făcut prin cromatografie de gaze combinată cu sprectrometrie de masă. În partea finală a articolului se dau indicaţii experimentale cu privire la prepararea halogenaminelor (în trei variante), procedeul de clorurare şi prepararea esterilor metilici de ceto-acizi graşi.

SCHÄFER, H. I. şi CRAMER, E., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 9, 1988, p. 351.

A.W.

Transferul ionilor metalici divalenţi în faza organică a sistemelor apă — cloroform — $ZnCl_2$ — $CdCl_2$($HgCl_2$ — NaOH — (NaCl)-acid-n-alchiltri (oxietilen)carboxilic. S-a studiat influenţa lungimii catenei-*n*-alchil, încorporată în moleculele de acid *n*-alchil(oximetilen) carboxilic, de formulă generală $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_3OCH_2CO_2H$($n$ = 6,8,10 şi 12) asupra transferului de ioni ai elementelor din grupa zincului către cloroform. S-a examinat transferul de ioni metalici plecînd de la soluţiile apoase de $ZnCl_2$, $CdCl_2$ şi $HgCl_2$ la concentraţii iniţiale de 0,835 şi 1,67 mM, cu şi fără adaos de NaCl. S-a constatat că în soluţii apoase fără adaos de NaCl, selectivitatea transferului ionilor metalici divalenţi în faza organică este scăzută. Selectivitatea creşte remarcabil cînd se adaugă NaCl la faza apoasă; această diferenţă este datorată echilibrului chimic care implică complexarea ionilor metalici divalenţi prin ionii Cl^- şi OH^- şi acid *n*-alchiltri(oxietilen)carboxilic.

STRZELBICKI, J. şi CHAREWICZ, W., Can. J. Chem., **66**, nr. 10, 1988, p. 2 640.

T.S.

Prepararea carbodiimidelor prin metoda catalitică de transfer de fază. Autorii descriu o nouă metodă elaborată de ei pentru prepararea carbodiimidelor din carbamide. Principiul metodei constă în aceea că, în condiţii catalitice de transfer de fază solid—lichid, în prezenţa carbonatului de potasiu, ca bază, şi a sării cuaternare de amoniu, lipofile, drept catalizator, sub acţiunea clorurilor de acizi sulfonici aromatici, din carbamide, prin deshidratare, se formează carbodiimide. Metoda poate fi aplicată în general la prepararea de carbodiimide disubstituite, dar principala sa valoare preparativă constă în prepararea carbodiimidelor substituite nesimetric. Carbodiimidele conţinînd catene laterale bazice au fost obţinute şi sub formă de săruri cuaternare cristaline stabile.

IASZAY, ZS. M., PETNEHAZY, I., TÖKE, L. şi SZAJANI, B., Magy. Kém. Folyoirat, **94**, nr. 6–7, 1988, p. 246.

A.W.

Reducerea catalitică a aldehidelor şi cetonelor cu 2-propanol peste oxid de zirconiu hidratat. Reducerea legăturilor multiple folosind o moleculă organică drept donor de hidrogen este cunoscută ca o reacţie de transfer de hidrogen. Un exemplu îl reprezintă reducerea aldehidelor şi cetonelor cu 2-propanol, care — aşa cum au arătat autorii într-o lucrare anterioară — are loc eficient peste oxid de zirconiu hidratat. În prezenta lucrare se arată scopul şi limitările reducerii aldehidelor şi cetonelor cu alcooli, catalizată de oxid de zirconiu hidratat. În general, reducerea aldehidelor la alcoolii corespunzători are loc eficient şi împiedicarea sterică în jurul grupei carbonil nu interferează reducerea. Şi reducerea aldehidelor conjugate se produce eficient, conducînd selectiv la alcooli alilici. În cazul cetonelor, majoritatea din ele sînt reduse eficient la alcoolii respectivi, dar cetonele conjugate sau împiedicate steric rezistă la reducere. Pentru reducere, au fost testaţi diverşi alcooli primari, secundari şi terţiari. S-a constatat că numai alcoolii secundari sînt eficienţi, la alcoolii primari acetalizarea fiind mai rapidă decît reducerea, iar alcoolii terţiari sau metanolul neacţionînd ca donori de hidrogen. Studii cinetice au arătat că viteza de reacţie este de ordinul unu în raport cu concentraţia de compus carbonilic, de 2-propanol şi de catalizator. Observarea efectului izotopic primar sugerează că etapa în care are loc transferul de hidrură de la 2-propanol la compusul carbonilic, adică a treia etapă în schema propusă de autori, este etapa determinantă de viteză. Se dă ecuaţia pentru reprezentarea vitezei de reducere, în forma propusă de autori.

SHIBAGAKI, M., TAKAHASHI, K. şi MATSUSHITA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 9, 1988, p. 3 283.

E.B.

Modificarea proprietăţilor răşinilor poliesterice nesaturate cu un coinhibitor de tipul 2-nitrofenolului. S-a urmărit influenţa 2-nitrofenolului asupra proprietăţilor răşinilor poliesterice nesaturate întărite, demonstrîndu-se că acesta influenţează net nu numai caracteristicile la întărire ci şi proprietăţile mecanice, termomecanice şi dielectrice ale răşinilor menţionate, ceea ce poate îmbunătăţi posibilităţile de utilizare a răşinilor ca lacuri sau pentru turnare. Inhibitorul exercită o influenţă asupra procesului de întărire. Folosirea 2-nitrofenolului drept inhibitor unic nu este avantajoasă datorită activităţii sale reduse; se recomandă folosirea lui ca un coinhibitor împreună cu HCH.

NOVAK, J. Plasty a Kaucuk, **25**, nr. 9, 1988, p. 259.

T.A.

Cloruri de cupru ca acceleratori de copolimerizare a unor poliesteri nesaturaţi cu stiren. Naftenatul de cobalt folosit drept accelerator de copolimerizare a unui poliester nesaturat — polipropilenmaleinoftalat — cu stirenul la temperatura ambiantă, în prezenţă de hidroperoxizi ai ciclohexanonei, metiletilcetonei sau cumenului, a fost înlocuit cu clorură cuprică şi cuproasă. S-au determinat timpul de gelifiere şi temperatura maximă şi viteza de creştere a acesteia în timpul copolimerizării. Ambele cloruri au fost acceleratori eficienţi ai procesului de copolimerizare în prezenţă de N,N-dimetilanilină ca promotor. Acetilacetona nu este un promotor activ al copolimerizării poliesterului cu stiren în prezenţa clorurilor de cupru. Acestea din urmă nu modifică proprietăţile mecanice şi termice ale compoziţiilor poliesterice întărite.

KLOSOWSKA-WOLKOWICZ Z. şi MAJEWSKI, J., Polimery, **33**, nr. 10, 1988, p. 383.

T.A.

Sinteza şi caracterizarea elastomerilor de tip copoli (tereftalat-carbonat). În urma policondensării în topitură a dimetiltereftalatului cu 1,4-butandiol şi un carbonat oligodiol s-au obţinut copoliesteri de tip $(AB)_n$ constînd din blocuri de polibutilentereftalat şi policarbonat. Aceste produse conţin între 20 şi 50% în greutate segmenţi de oligocarbonat cu masă moleculară 600—1500 şi au fost caracterizate prin metode vîscozimetrice şi de calorimetrie diferenţială cu baleiaj (DSC). S-au determinat şi alte caracteristici ale acestor produse ca: duritatea, elasticitatea, alungirea la rupere etc. Copoliesterii cu segmenţi alifatici de oligocarbonaţi au o structură multifazică şi reprezintă elastomeri termoplastici. Spre deosebire de aceştia, copolitereftalatocarbonatul, bazat pe un oligocarbonat cicloalifatic este un produs transparent, rigid şi are structură monofazică.

ROSLANIEC, Z. şi WOJCIKIEWICZ, H., Polimery, 33, nr. 10, 1988, p. 360.

A.T.

Studii termice asupra copolimerilor metacrilatului de metil şi acidului acrilic. Au fost sintetizaţi copolimeri ai metacrilatului de metil şi acidului acrilic prin mecanism cu transfer de sarcină, utilizînd un amestec de amină şi tetraclorură de carbon ca iniţiator, în dimetilsulfoxid, la 60°C. S-au evaluat randamentele, masele moleculare şi raporturile reactivităţii. Copolimerii sînt caracterizaţi prin spectroscopie în IR şi ^{13}C RMN. S-au măsurat stabilităţile termice prin calorimetrie diferenţială cu baleiaj şi analiză termogravimetrică. S-a constatat că stabilitatea termică poate fi îmbunătăţită prin esterificarea copolimerilor.

BHUYAN, K. şi DASS, N. N., J[illegible]ndian Chem. Soc., 65, nr. 5, 1988, p. 342.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Metoda radioactivă cu trasori în industria chimică. Izotopii radioactivi îşi găsesc largă aplicaţie în industria chimică, fiind introduşi ca sursă de excitaţie şi ionizare în aparate de analiză, atît la analiza de urme pentru produse active biologic, cît şi la analiza de proces în instalaţii industriale. Radionuclidele cele mai des folosite sînt: Ar-41, Na-24, Mn-56, Br-82, La-140, Tc-99m şi In-113, primii şase indicatori fiind pentru activarea cu neutroni, iar ultimii doi se folosesc ca generatori de izotopi. Analiza de proces, poate fi efectuată în cele mai variate condiţii de operare. În articol este descrisă metoda radioactivă cu trasori, după care sînt discutate ca exemple ilustrative: marcarea cu trasori a gazelor de ardere în vederea stabilirii repartiţiei duratei de şedere într-o instalaţie de combustie ulterioară, formată dintr-un cuptor rotativ, o cameră de combustie ulterioară şi un cazan recuperator; repartiţia apelor reziduale în bazine de activare din instalaţii de limpezire; amestecarea grişului într-un reactor cu pat amestecat dintr-o instalaţie pentru obţinerea polipropilenei. În primul caz, drept trasor s-a folosit Ar-41 pentru marcarea gazelor de ardere, în instalaţie de limpezire s-a aplicat Na-24, iar în instalaţie pentru obţinerea polipropilenei s-a aplicat drept trasor Mn-56. Exemplele discutate au arătat că metoda radioactivă cu trasori poate fi aplicată în diferite domenii ale industriei chimice, permiţînd măsurători în faze gazoase, lichide sau solide, chiar în condiţii grele de funcţionare a instalaţiilor, cum sînt: temperaturi ridicate, presiuni mari, debite rapide şi volume mari. Pe baza rezultatelor dobîndite se pot de indicaţii cu privire la repartiţia duratei de şedere şi la procesul de amestecare în instalaţii şi se pot stabili consideraţii modelare. Cunoştinţele cîştigate contribuie la optimizarea instalaţiilor existente şi a celor noi.

SEHER, A., DORN, I. H., ENGELHARDT, H., GRUBER, W. şi MAICHEL, K. W., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 10, 1988, p. 691.

E.B.

Centrale energetice pe baza combustiei în pat fluidizat circulant. Pe baza rezultatelor obţinute cu paturile fluidizate staţionare şi cu aplicarea paturilor fluidizate circulante la reacţii endoterme, în ultimii zece ani combustia în pat fluidizat circulant a fost introdusă şi la centralele energetice, pentru obţinere de abur şi energie electrică. Impunerea acestei tehnologii se datoreşte: unei înaintate nepoluări, unei flexibilităţi a combustibilului şi unor avantaje economice faţă de instalaţii cu cazan, convenţionale, care necesită şi o spălare finală a gazelor de ardere. Pînă în prezent funcţionează instalaţii de combustie cu pat fluidizat circulant cu puteri de 100 MW_{el}, sînt în curs de dezvoltare instalaţii cu puteri de 150 MW_{el} şi în curs de proiectare instalaţii cu puteri de pînă la 300 MW_{el}. În articol se face o descriere a unei centrale cu pat fluidizat circulant şi se discută bazele fluidodinamice ale procesului, parametrii procesului de ardere, transferul de căldură în camera de combustie, desulfurarea cu calcar (var sau dolomită) direct în camera de combustie, reducerea oxizilor de azot de către cărbunele prezent şi desulfurarea cu filtre electrice. Se arată că, la o proiectare adecvată, se pot folosi combustibili diferiţi, cu conversii ridicate de C şi emisii scăzute. Singurul produs secundar rezultat, anume cenuşa uscată cu granulaţie fină, poate fi folosit în industria de bază şi la construcţii, respectiv poate fi depozitat fără să se ivească probleme.

HAFKE, C., PLASS, L. şi BIERBACH, H., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 10, 1988, p. 686.

E.B.

Transferul de masă şi cantitatea de mişcare în fermentatoare cu sistem de aerare şi ejectare. A fost urmărită caracterizarea parametrilor operativi ai unor ejectoare gaz—lichid, adică aerul aspirat pe unitate de fluid motor, presiunea maximă a fluidului motor şi coeficientul de transfer volumetric al oxigenului, în condiţii variate de funcţionare, în vederea maximizării vitezei de transfer de oxigen pe unitate de putere consumată. În acest scop au fost realizate două dispozitive de aerare, la scară de laborator şi la scară pilot, prevăzute cu ejectoare gaz—lichid de tip convergent—divergent, instalate la partea inferioară sau superioară a reactoarelor cu bazin sau cu coloană. A fost posibilă dezvoltarea unui model de simulare a celor mai importanţi parametri caracteristici ai sistemelor examinate, ca etapă preliminară pentru proiectarea optimă a două noi unităţi de fermentare: ELF (Ejector-Loop Fermenter) şi PECTR (Plunging Ejector Channel Tank Reactor). Dezvoltarea în continuare a acestor noi unităţi de fermentaţie rămîne subordonată punerii la punct a unui criteriu de „scaling-up" (trecere la scară superioară) în stare să definească atît dimensiunile geometrice caracteristice, cît şi variabilele operative ale unităţii de fermentaţie examinate.

MORESI, M. şi TRUNFIO, A., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 10, 1988, p. 86.

E.B.

Controlul debitului unor pompe de dozare mici la curgere continuă şi cu pulsaţie. Pentru fluxuri sub 10 l/h se folosesc mai ales diferite tipuri de pompe cu deplasare. Aici, o problemă esenţială o prezintă fluxul minim pentru dozare. În articol se prezintă procedeele continue şi discontinue disponibile actualmente şi eficiente pentru sesizarea fluxurilor masice şi volumice. Cercetările efectuate au ajuns la concluzia că debitmetrele pentru volume sînt favorabile din punctul de vedere al costurilor, dar sînt sensibile la impurificarea lichidelor şi la influenţe mecanice; ele nu sesizează însă variaţiile de densitate. La reglarea gravimetrică a dozărilor se ridică probleme mai greu de rezolvat, chiar cu pompe de dozare cu pulsaţii. Mai adecvate s-au dovedit balanţele diferenţiale; sînt, însă, destul de scumpe. Limita inferioară, în tehnică, se găseşte sub 0,1 kg/h. Dintre debitmetrele pentru mase, cel mai adecvat pentru reglarea debitelor s-a dovedit principiul Coriolis. Asemenea sensori integrează de asemenea şi fluxurile de dozare cu pulsaţii, dar în acest caz semnalul pulsator de reglare trebuie netezit cu un filtru trece-jos, ceea ce uneori prezintă probleme din punct de vedere tehnic. Pentru pompele de dozare cu pulsaţii, probleme de acest tip nu există. Debitmetrele pe baza forţei Coriolis reprezintă

o bună alternativă pentru măsurarea gravimetrică a fluxurilor de masă, cu avantajul unei dispoziţii hidraulice in-line, adecvată şi pentru presiuni ridicate. Limita inferioară pentru fluxul de dozare se găseşte la 0,1—0,3 kg/h. Debitmetrele termice se dovedesc foarte sensibile la variaţii de temperatură. Ele se aplică actualmente numai pentru fluxurile de dozare la care nu se pot aplica debitmetre pe baza forţei Coriolis. În condiţii stabile şi la o calibrare justă, ele sînt adecvate principial la fluxuri de masă sub 0,1 kg/h.

VETTER, G. şi CHRISTEL, W., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 10, 1988, p. 672

E.B.

Cercetări cu privire la comportarea dinamică a unor reactoare cu coloană de bule, semicontinue, pentru clorurarea unor compuşi aromatici. Datorită construcţiei lor relativ simple şi a comportării la funcţionare favorabile, reactoarele cu coloană de bule au dobîndit importanţă pentru un mare număr de reacţii gaz—lichid în ingineria chimică. În condiţii industriale, ele funcţionează atît continuu, în echicurent şi contra-curent de gaz şi lichid, cît şi semicontinuu, cu faza lichidă introdusă în prealabil. Un domeniu important de aplicare a reactoarelor cu coloană de bule, semicontinue, este clorurarea unor compuşi aromatici în vederea obţinerii unei largi palete de produse intermediare şi finale. Fabricarea compuşilor aromatici cloruraţi este legată de un anumit risc, condiţionat de toxicitatea partenerilor de reacţie, puternica exotermie a reacţiilor desfăşurate şi de posibilitatea formării unor produse secundare toxice. Micşorarea riscului şi stabilirea şi realizarea condiţiilor de funcţionare a reactoarelor cu coloană de bule folosite industrial pentru procesul de clorurare presupune cunoştinţe aprofundate cu privire la comportarea dinamică a reactoarelor de clorurare. În articol se prezintă un model matematic pentru procesul de clorurare a unor compuşi aromatici într-un reactor cu coloană de bule, cu ajutorul căruia se pot simula diferite stări de funcţionare, evalua riscurile pentru tehnica securităţii, ivite, şi dezvolta mecanismele optime pentru comandă şi reglare. Analiza procesului de clorurare a fenolului a demonstrat că situaţii periculoase, în special la grade superioare de clorurare, pot apare atunci cînd sistemul de încălzire este întrerupt. Pentru evitarea unei avarii trebuie realizată o răcire rapidă a mediului de reacţie, ceea ce se poate realiza prin echiparea reactorului cu un circuit de răcire suplimentar, care să intre în funcţiune în caz de avarie, sau prin insuflarea în reactor a unui gaz inert în locul clorului. În lipsa unui agent de răcire, procesul poate fi oprit prin întreruperea alimentării cu clor.

BULLE, H., LUSSKY, R., GEHNE, R. şi GOLLMER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 11, 1988, p. 477.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Posibilităţi pentru aplicarea unor procedee biotehnologice pentru obţinerea unor metale din minereuri, minerale şi produse reziduale ale industriei chimice. Pentru următoarele decenii se prevede un drastic regres al surselor de materii prime clasice pentru metale. Aprovizionarea economiei cu metale esenţiale, cum sînt mercurul, cuprul, plumbul, staniul sau argintul, nu mai este asigurată pe timp mai îndelungat. Realizarea unor noi variante de tehnologii include, însă, dezvoltarea unor tehnologii bazate pe principii neconvenţionale. Un rol important în acest sens îl pot avea procedeele biotehnologice. Dezvoltarea intensă înregistrată în ultimii ani în domeniul procedeelor de leşiere microbiană a făcut să se includă în domeniul „biotehnologie" şi noţiunea de „geobiotehnologie". În centrul cercetărilor geobiotehnologice se află găsirea unor reacţii microbiene şi biochimice cu componente anorganice ale pămîntului nostru, ca, de exemplu, minereuri, minerale şi produse reziduale industriale (prafuri zburătoare, cenuşi, zguri), cît şi cu metale şi compuşi ai acestora care se găsesc în medii apoase (rîuri, mări şi oceane sau ape reziduale industriale şi comunale). După principiul de acţiune, se deosebesc două tipuri de procese geobiologice: solubilizante şi fixante. Dintre procesele solubilizante, importanţă prezintă procedeele de leşiere cu microorganisme chemoautolitotrofe şi organoheterotrofe. În timp ce la leşierea chemoautolitotrofă solubilizarea este favorizată de schimbarea gradului de valenţă a compuşilor anorganici în timpul oxidării mirobiene, la leşierea organoheterotrofă, solubilizarea este cauzată de o interacţiune între materia anorganică şi produsele de metabolism rezultate microbian şi metabolitii. În articol se discută principiile fundamentale ale proceselor de leşiere chemoautolitotrofe şi organoheterotrofe, bazele teoretice ale acumulării şi sorbţiei metalelor pe cale microbiană, cinetica sorbţiei şi cea a desorbţiei microbiene şi se dau indicaţii cu privire la tehnologia procedeelor microbiene de sorbţie.

ISKE, U. şi GLOMBITZA, F., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 11, 1988, p. 464.

E.B.

Cercetări cu privire la absorbţia selectivă a hidrogenului sulfurat din gaz de sinteză. Procedeul Sulfosolvan, aplicat de mai bine de două decenii pe scară internaţională pentru îndepărtarea selectivă a H_2S din gaze de sinteză, este folosit, cu diferite modificări, la combinatul VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" (R.D.G.) pentru desulfurarea pe cale umedă a gazului Winkler-O provenit din cocsul de cărbune brun şi a gazelor de detentă de la hidrogenare. Gazele acide H_2S şi CO_2 sînt legate de leşia Sulfosolvan prin reacţie chimică. Acest proces de chemosorbţie este exoterm şi se aplică pentru realizarea unei înalte selectivităţi la îndepărtarea de H_2S, la temperaturi relativ scăzute (290—305 K) şi durate scurte de contact a gazului cu agentul de absorbţie. Scopul cercetărilor a fost ca, prin introducerea unui taler special cu ventile şi prin optimizarea procedeului în comparaţie cu stadiul tehnic atins actualmente, să se realizeze o mai bună selectivitate a absorbţiei de H_2S din gazul Winkler-O, o micşorare a necesarului de energie specific, o mărire a calităţii gazului pur şi o evitare a depunerilor masive de $KHCO_3$ pe talere. Cercetările au fost efectuate pe o coloană cu un diametru de 1600 mm, prevăzute cu talere, primele de la fundul coloanei, fiind talere cu ventile (cîte 170 ventile), pentru absorbţie, iar cele de la capul coloanei, fiind talere cu clopote, pentru recletare. Parametrii optimi de funcţionare a coloanei, ţinînd seamă de conţinutul de H_2S, maxim permis în gazul pur (3,2 g/m³ i.N.), s-au dovedit a fi: debit de gaz brut — 6000 m³ i.N./h: încărcarea cu leşie — 5 m³/h; raportul gaz/leşie — 1200 m³ i.N./m³; numărul de talere în partea de absorbţie — 4. După o durată de funcţionare de aproape doi ani nu s-au observat depuneri de $KHCO_3$ pe talerele speciale şi scăderea de presiune pe toată coloana s-a menţinut constantă. În comparaţie cu coloana cu talere cu clopote folosită pentru desulfurarea pe cale umedă, care a funcţionat în paralel, la coloana de absorbţie prevăzută cu talerele speciale cu ventile s-au înregistrat ca avantaje: o micşorare apreciabilă a cheltuielilor de montare şi demontare; o mărire cu 15% a debitului de gaz, la aceeaşi pierdere de presiune totală în coloană; o scădere cu circa 15% a necesarului de leşie, cu reducerea concomitentă a necesarului de energie pentru regenerarea leşiei, sau micşorarea conţinutului de H_2S în gazul pur.

KNEBEL, H., MÖBIUS, R., MÜLLER, J. şi REICHEL, E., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 11, 1988, p. 490.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Producerea hidrogenului din biomasă prin piroliză—gazificare Producerea hidrogenului printr-un proces de piroliză—gazifi ficare a fost realizată într-un reactor-pilot cu funcţionar continuă. Ca materie primă s-a utilizat rumeguşul de lemn caracterizat prin analiză elementară şi granulometric, ia drept catalizator Ni (52% pe suport de SiO_2 sau Al_2O_3) Rezultatele obţinute ilustrează influenţa raportului masiapă: rumeguş în alimentare şi a temperaturii asupra compoziţiei produsului. Randamente ridicate în hidrogen (pestc 80%) pot fi obţinute la 750°C, cu rapoarte apă: rumeguş de circa 3. Carbonul rezidual păstrează structura benzenului şi nu este derivat din reacţii chimice. Randamentele de hidro-

gen pot fi mărite, chiar peste 90%, prin ridicarea temperaturii şi a raportului apă: rumeguş şi reducerea granulaţiei rumeguşului.

COCCO, A. şi COSTANTINIDES, G., Riv dei Comb., 42, nr. 10, oct. 1988, p. 255.

T.S.

Monomeri şi polimeri fluoruraţi pentru microelectronică şi optoelectronică. În ultimii ani s-au înregistrat importante şi multiple aplicaţii ale polimerilor fluoruraţi. Este vorba fie de homopolimeri ai unor monomeri fluoruraţi şi copolimeri cu monomeri tradiţionali, fie de materiale compozite polimere. Fabricarea unor substanţe şi materiale fluorurate necesită în majoritatea cazurilor tehnologii complicate şi speciale. Din această cauză, asemenea produse sînt scumpe şi se introduc numai acolo unde nu există variante tehnologice adecvate şi mai ieftine. Preţul relativ ridicat al substanţelor organice fluorurate este, însă, compensat de proprietăţile favorabile aplicării lor. Aceste proprietăţi se intensifică de regulă cu creşterea conţinutului de fluor şi ating valori de vîrf la substanţe perfluorurate. Datorită însemnătăţii fundamentale a problematicii discutate, există o vastă literatură de specialitate, în care predomină literatura de brevete. În prima parte a articolului se face o prezentare de ansamblu, bazată în special pe brevetele din ultimii cinci ani. Este vorba mai ales de siliconi cu grupe alchilice substituite cu fluor, polimetacrilaţi ai unor alcooli fluoruraţi şi poliolefine cu conţinut de fluor. Folosirea acestor polimeri fluoruraţi în optoelectronică se bazează pe indicele de refracţie mic (pînă la 1,35), pe stabilitatea chimică mare şi pe buna lor elasticitate, chiar la temperaturi scăzute. În industria microelectronică se folosesc produse fluorurate mai ales ca rezistenţe foarte sensibile pentru litografia cu radiaţii de electroni şi Roengen. Prin aceasta se realizează circuite integrate de conectare cu o putere de rezoluţie mai mică de 0,5 μm şi se obţine o mărire a capacităţii de stocare a elementului microelectronic. Polimerii fluoruraţi folosiţi în microelectronică se bazează, cu puţine excepţii, pe polimeri acrilici, respectiv metacrilici, dintre care unii mai conţin substituenţi de clor. În partea a doua a lucrării se prezintă rezultate mai noi obţinute de autori la sinteza unor alcooli fluoruraţi, respectiv a unor metacrilaţi fluoruraţi, obţinuţi din tetrafluoretilenă şi hexafluorpropenă, respectiv din freoni şi triclorfluormetan.

PALETA, O., DEDEK, V. şi TIMPE, H.-J., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 11, 1988, p. 459.

E.B.

PETROL — PETROCHIMIE

Recuperarea hidrogenului de la instalaţiile de hidrocracare. Instalaţiile de hidrocracare funcţionează la presiuni parţiale ale hidrogenului, impuse, care trebuie menţinute prin viteze mari de recirculare a hidrogenului sau purităţi ridicate ale hidrogenului în fluxul recirculat. Completarea buclei de recirculare cu o instalaţie de purificare a hidrogenului prin separarea cu membrane permite creşterea concentraţiei hidrogenului cu 8—13%. Aceasta influenţează favorabil operarea instalaţiei de hidrocracare în ceea ce priveşte viaţa catalizatorului, capacitatea şi puritatea produsului obţinut. Se apreciază că se realizează reduceri cu 6% ale necesarului de hidrogen proaspăt sau creşterea cu 10% a capacităţii instalaţiei.

GLHZER, J. L., SCHOTT, M. E. şi STAP, L. A., Hydroc. Process., 67, nr. 10, 1988, p. 61.

T.S.

Reducerea conţinutului de benzen în benzine. Limitarea în unele ţări a conţinutului de benzen în benzine la 5% ridică problema unui proces de separare a benzenului din fracţiunile concentrate de aromatice (BTX). Procesul OCTENAR utilizează în acest scop distilarea extractivă, folosind drept solvent N-formilmorfolina. Alimentarea o constituie fracţiunile BTX de la reformare sau benzina de piroliză. Într-o coloană de distilare extractivă se separă componentele nearomatice de amestecul solvent—arene, din care este apoi îndepărtat solventul într-o coloană de stripare. Este posibilă operarea celei de a doua coloane astfel încît să se obţină ca produs de vîrf benzenul pur., iar compuşii aromatici C_7, ce rezultă ca fracţiune secundară, de pe un taler inferior.

LACKNER, K. şi EMMRICK, G., Hydroc. Process., nr. 10, 1988, p. 67.

T.S.

Efectele umidităţii la separarea substanţelor aromatice C_8 utilizînd zeoliţi cu pori medii. Zeoliţii cu conţinut mare de silice şi pori medii, ca ZSM-5, sînt excelenţi adsorbanţi pentru separarea *p*-xilenului şi etilbenzenului din substanţele aromatice C_8. Acestea din urmă sînt materii prime importante pentru producerea de substanţe petrochimice. Din cauza punctelor lor de fierbere apropiate, separarea lor prin distilare este nepractică şi neeconomică. S-a constatat că adsorbţia selectivă cu ajutorul adsorbanţilor zeolitici este cea mai eficientă. Pe lîngă înalta lui selectivitate şi capacitate de adsorbţie, ZSM-5 bogat în silice mai prezintă şi avantajul că performanţa sa de separare nu este afectată de prezenţa de umiditate, datorită hidrofobicităţii sale. ZSM-5 devine în esenţă hidrofobic, cînd raportul lui de SiO_2/Al_2O_3 depăşeşte 500 (sau la un conţinut de Al_2O_3 de sub 0,34%), iar capacitatea şi selectivitatea sa de adsorbţie a hidrocarburilor nu sînt afectate de apă. Asemănător cu adsorbanţii convenţionali, pe bază de fauiasit, zeoliţii săraci în silice (bogaţi în alumină) îşi pierd capacitatea de adsorbţie şi selectivitatea *p*-xilen în prezenţă de apă.

YAN, T. Y., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 9, 1988, p. 1 665.

A.W.

COROZIUNE

Acoperiri expuse iradierilor pentru centralele de forţă nucleare. Articolul relatează despre experienţe fundamentale privind influenţa compoziţiei chimice a acoperirilor asupra rezistenţei lor la iradieri radioactive şi procese de decontaminare. Straturile acoperitoare sînt corespunzătoare pentru solicitările neobişnuite, cu condiţia ca formularea să fie corectă, iar condiţiile de prelucrare incluzînd pregătirea suprafeţei, raportul de amestec în vopselele cu două componente, umiditatea aerului, temperatura şi o diferenţă de temperatură suficient de mică sînt respectate în mod adecvat.

FINK, H., Korrosion, 19, nr. 4, 1988, p. 205.

A.W.

Comportarea electrochimică a siliciurilor de metale în acid sulfuric. Monosiliciura de cobalt. S-a studiat comportarea electrochimică a electrozilor din monocristal orientat de CoSi (monosiliciură de cobalt) în acid sulfuric. Mecanismul procesului catodic este determinat în cea mai mare parte de componenta metalică a aliajului de CoSi. Diferitele orientări cristalografice ale suprafeţelor de CoSi influenţează asupra cineticii reacţiei de dezvoltare de hidrogen. Densitatea maximă de curent catodic se observă pe suprafaţa (100), iar cea minimă pe suprafaţa (110). Viteza degajării de hidrogen pe CoSi depăşeşte considerabil pe cea de pe Co pur. Pantele Tafel catodice pe CoSi sînt mai mici decît pe Co. Se sugerează circuitul echivalent simplu pentru electrodul de CoSi în H_2SO_4 1*n*. S-au studiat de asemenea, influenţa ionilor de halogenură, a unor substanţe organice, precum şi a temperaturii şi a *p*H-ului soluţiei. Influenţa anionilor Cl^- în procesul catodic este nesemnificativă, dar anionii I^- inhibă reacţia de dezvoltare a hidrogenului. Mecanismul procesului anodic este determinat de componentul nemetalic al aliajului de CoSi. În procesul anodic electrozii de CoSi sînt pasivaţi din cauza formării de SiO_2 pe suprafaţă. Rezistenţa la coroziune a CoSi depăşeşte în mod esenţial pe cea a Co.

SHEIN, A. B., Korrosion, 19, nr. 4, 1988, p. 171.

A.W.

Influenţa unor aditivi anorganici asupra coroziunii aluminiului în acid fosforic. Lucrarea prezintă un studiu asupra efectului ionilor F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- şi CN^- asupra coroziunii aluminiului în soluţii de acid fosforic 5M. Rezultatele relevă faptul că ionii F^- şi Cl^- au un efect de accelerare, în timp ce ionii

Br^-, I^-, NO_3^- şi CN^- acţionează ca inhibitori. De asemenea, s-a studiat influenţă timpului şi temperaturii asupra vitezei de coroziune şi au fost evaluaţi parametri termodinamici.

MANSOUR, H., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 8, 1988, p. 548.

T.S.

DIVERSE

Fenomene de transport şi combustia în motoare Diesel. Emisiunea de particule cărbunoase este un fenomen tipic la flacăra de difuziune şi flacăra preamestecată a combustibililor. În motoare Diesel ea este un rezultat al procesului de piroliză a combustibilului şi al nucleaţiei, creşterii, aglomerării şi oxidării produselor de condensare, care au o lungă durată în ciclul de combustie. În studiul prezentat sînt examinate aspectele esenţiale ale combustiei într-un motor Diesel, atenţie specială acordîndu-se condiţiilor care conduc la formarea de particule cărbunoase. Pentru analiza teoretică s-a considerat camera de combustie ca un reactor chimic semicontinuu, în care ciclul de funcţionare are loc de la introducerea combustibilului pînă la ieşirea produselor. Au fost analizate fenomenele care controlează evaporarea combustibilului lichid, amestecarea cu aer, autoaprinderea amestecului, formarea şi oxidarea particulelor cărbunoase, ajungîndu-se la un model matematic al camerei de combustie. Simularea a permis determinarea profilelor de temperatură şi presiune şi a vitezei de eliberare de căldură în timpul ciclului de combustie. Partea importantă a lucrării a fost rezervată stabilirii cantităţii de funingine prezentă în camera de combustie. Ea este în cea mai mare parte oxidată înainte de eliminare, astfel încît numai circa 2% din cantitatea maximă formată de funingine este emisă. Procesul de formare şi aglomerare a particulelor primare de funingine pare să fie stadiul determinant al formării de funingine şi este tipic combustiei controlate de difuziune.

D'ANNA, A., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 10, 1988, p. 78.

E.B.

Cercetarea, în lumina ingineriei de reacţie , a comportării la autoaprindere a unor grămezi de polimer. În anumite condiţii de transport de masă şi de căldură, materiale poroase adunate în grămezi se pot autoaprinde, deşi temperatura din mediul înconjurător este inferioară temperaturii de aprindere. Cauza constă în reacţii preliminare, exoterme, care, la izolarea parţială a locului de reacţie, pot conduce la o creştere progresivă a temperaturii de aprindere şi la autoaprindere. Uscarea unui cauciuc de sinteză în curent de aer poate conduce la acest pericol. Cercetările autorilor au avut drept scop să urmărească dacă şi în ce condiţii de inginerie de reacţie şi de curgere particulele unui cauciuc sintetic (cauciuc de temperatură joasă, Cold Rubber) pot manifesta o asemenea comportare la aprindere. În dependenţă de condiţiile de transport de masă şi de energie şi cu ajutorul relaţiei Fourier de conductibilitate termică bidimensională, cu o sursă de căldură de reacţie distribuită, s-a stabilit care sînt condiţiile tehnice pentru ca autoaprinderea să se producă. S-au constatat diferenţe apreciabile la comportarea la autooxidare a cauciucului măcinat şi cel nemăcinat. La cauciucul tratat în prealabil pe cale mecanică, autooxidarea se produce mai repede, la aceeaşi căldură de reacţie. Măsurătorile pentru cinetica de reacţie au fost efectuate cu ajutorul termoanalizei diferenţiale. Pe baza rezultatelor obţinute au fost stabilite constantele unui model. Se discută modelul matematic şi parametrii acestuia. În condiţiile menţionate s-au stabilit o durată minimă de şedere de 8 min şi o masă minimă, caracterizată prin înălţimea minimă a grămezii, respectiv diametrul minim al sferelor, de 6 cm. Dacă, printr-o anumită tehnologie, aceste condiţii sînt atinse şi depăşite, atunci se poate produce aprinderea grămezii ca urmare a unor procese autooxidative. Cercetările efectuate în condiţii industriale au confirmat rezultatele obţinute prin termoanaliza diferenţială şi calculele modelare.

WEICKERT, G., MENGE, R. şi KOHLMANN, J., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 11, 1988, p. 469.

E.B.

Metode de evaluare a fenomenelor de lipire a polimerilor elastomeri şi aplicarea în cazul poliuretanilor. Lipirea este un fenomen particular de adeziune caracterizat prin faptul că implică un nivel scăzut de energie mecanică pentru separarea materialelor puse în contact. Se propune o metodă simplă de a evalua lipirea, bazată pe determinarea înclinării necesare pentru a mişca un corp rigid, sferic, pe o suprafaţă lipicioasă. Ea constă în măsurarea unghiului Φ de detaşare a unei sfere mici de material rigid (de exemplu sticlă), de greutate P, de pe un strat de polimer fixat pe un plan înclinabil. Metoda a fost aplicată la poliuretani a căror sinteză a fost efectuată după „metoda prepolimerului", din polioxipropilenglicoli (de diverse lungimi de catenă, respectiv mase moleculare, şi grade de reticulare) şi un polibutadiendiol. S-a constatat că unghiul creşte la creşterea masei moleculare a poliolului şi descreşte la creşterea gradului de reticulare. Natura chimică a poliolului are importanţă la determinarea valorii de adeziune: molecule numai hidrocarbonate, cum este polibutadiendiolul, prezintă adezivitate mai mică la confruntarea cu sticlă decît moleculele corespunzătoare de polieterglicoli conţinînd oxigen. Pentru evaluarea adeziunii se poate folosi şi mărimea $H = P \sin \Phi/\pi a^2$, care reprezintă forţă (aplicată în centrul sferei de greutate P) necesară pentru dislocare, pe unitate de suprafaţă de contact între cele două materiale. În această relaţie a este suprafaţa de contact după Johnson, care ţine seamă de tensiunile superficiale. Unghiul de contact Φ s-a dovedit a fi o mărime experimentală mai sensibilă decît mărimea H la variaţia lungimii de catenă şi gradului de reticulare ale polimerului, precum şi la natura chimică a polimerului

PEGORARO, M., GIANNOTTA, G., PENAŢI, A., SEVERINI, F. şi WYEN, TH., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 10, 1988, p. 74.

E.B.

Aprecierea comparativă a unor metode de calcul al energiei libere de suprafaţă a foliilor de polietilenă activată. S-au măsurat unghiurile de umectare cu apă şi cu diiodmetan a unor mostre de folii din polietilenă de joasă densitate de producţie R.P.P., activată prin descărcări electrice parţiale de intensitate diferită. Pe baza acestor măsurători s-a calculat energia liberă de suprafaţă şi componentele sale de dispersie şi polară, cu ajutorul metodelor lui Fowkes, Owens şi Wendt, a metodei mediei armonice şi a mediei armonico-geometrice. Din rezultatele obţinute, reiese că în procesul de activare a foliei din polietilenă, componentul de dispersie a energiei libere de suprafaţă rămîne aproximativ constant sau prezintă o uşoară creştere, în timp ce componentul polar creşte. Metoda Fowkes nu se recomandă pentru aprecierea componentului de dispersie a energiei libere de suprafaţă a foliilor activate din PE, deoarece rezultatele obţinute depind în acest caz în mare măsură de lichidul folosit pentru măsurarea unghiului de umectare şi diferă semnificativ de rezultatele obţinute cu ajutorul celorlalte trei metode menţionate, care sînt mai apropiate între ele. Aprecierea comparativă a eficienţei activării foliilor din PE este concludentă numai dacă se aplică aceeaşi metodă de calcul al energiei libere de suprafaţă.

ZENKIEWICZ, M., Polimery, 33, nr. 9, 1988, p. 328.

T.A.

Polietilena orientată cu masă moleculară foarte mare — formarea foliei şi cercetarea structurală preliminară a acesteia. Se descrie modul de lucru la prepararea de folii din polietilenă cu masă moleculară foarte mare ($\bar{M} = 3{,}7 \cdot 10^6$n), din soluţia polimerului în decalină prin metoda cu gel. S-a arătat că, pentru obţinerea unui gel coerent, este necesar să se lucreze cu soluţii cu o concentraţie de cel puţin 0,5% în greutate. Foliile s-au orientat prin întindere şi s-a determinat influenţa gradului de întindere ($\lambda = 6$, 14 sau 26) asupra structurii prin metoda difracţiei razelor X, microscopiei optice şi calorimetriei diferenţiale. Foliile întinse din PE prezintă o structură fibroasă tipică. Cu creşterea λ se constată o îngustare netă a intervalului de distribuţie a orientărilor normale faţă de planurile cristalografice (110) şi (200). Rezul-

tatele cercetării probelor cu valori mai mici ale λ (6 şi 14) indică existenţa unor cristalite cu două distribuţii de orientare diferite.

SAJKIEWICZ, P., Polimery, 33, nr. 6, 1988, p. 220.

T.A.

Reticularea amestecurilor de cauciuc cloroprenic cu policlorură de vinil. S-a studiat covulcanizarea amestecurilor de cauciuc cloroprenic (CR) cu policlorură de vinil, la 160°C, în limitele întregului diapazon de concentraţii, care s-au modificat din 10 în 10%. Pentru reticulare s-au folosit sisteme de vulcanizare care conţin oxid de zinc şi de magneziu, tetrametiltiuramdisulfură, etilenuree şi sulf. Viteza de reticulare şi gradul de reticulare realizat s-au studiat vulcametric şi prin gonflarea produsului vulcanizat în mediu de ciclohexanonă. Gradul de reticulare este maxim în domeniul de concentraţii CR/PVC între 30/70 şi 50/50%. Conţinutul de gel al vulcanizatelor este mai ridicat faţă de valoarea care ar corespunde la suma contribuţiilor celor doi polimeri; este probabil că are loc o reacţie de covulcanizare cu participarea ambelor substanţe şi cu formarea unei reţele comune.

BEHAL, M. şi DUCHACEK, V. Plasty a kaucuk, 25, nr. 9, 1988, p. 262.

T.A.

ncercări de preparare a unor membrane de ultrafiltrare anhidre din policlorură de vinil. Membrane anhidre potrivite pentru ultrafiltrarea sistemelor neapoase au fost preparate prin imersarea unor pelicule formate prin turnarea unei soluţii de PVC în dimetilformamidă, în apă ca agent de precipitare a polimerului, urmată de uscarea membranei rezultate în aer, la o umiditate relativă redusă. S-au utilizat două calităţi de PVC de suspensie de producţie poloneză, cu masă moleculară diferită, constatîndu-se că ele constituie o materie primă corespunzătoare pentru obţinerea membranelor. Formarea, gelifierea şi uscarea membranelor s-a efectuat la temperatura camerei. Cercetarea vitezei de ultrafiltrare a apei, petrolului şi uleiului mineral cu ajutorul acestor membrane a arătat că viteza de filtrare a petrolului este mai mare în cazul membranelor confecţionate din PVC cu masă moleculară mai mică, folosind soluţii de PVC în DMF de concentraţie mai redusă (8—11% în greut.). Membranele preparate nu pot fi utilizate la ultrafiltrarea uleiurilor minerale din cauza viscozităţii prea mari a acestora.

BODZEK, M. Polimery, 33, nr. 9, 1988, p. 332.

T.A.

Influenţa modului de preparare a compoziţiilor de asfalt—polipropilenă izotactică asupra structurii şi proprietăţilor mecanice ale produselor. S-a modificat modul de omogenizare, în stare topită sau ca soluţie în *p*-xilen, precum şi condiţiile de răcire (rapidă, lentă, alternarea repetată a topirii şi răcirii lente) şi s-a cercetat influenţa acestor modificări asupra structurii şi unor proprietăţi ale compoziţiilor din polipropilenă izotactică (PP-i) şi asfalt, folosind ca metode extracţia cu benzen, determinarea distribuţiei diametrelor particulelor, a rezistenţei la încovoiere, a microdurităţii, caracterizarea cu ajutorul microscopului optic cu polarizare MIN-8 (tip „LOMO" U.R.S.S.). S-a demonstrat că PP-i formează în asfalt dispersii de particule sferice fie izolate (compoziţii macroscopic omogene), fie asociate în agregate spaţiale (compoziţii macroscopic neomogene); dimensiunile particulelor în dispersie depind de modul de obţinere şi de componenţa compoziţiei. Rezistenţa la încovoiere a compoziţiilor unde predomină asfaltul este mai mare în comparaţie cu rezistenţa asfaltului ca atare, iar pentru compoziţiile cu ponderea mai mare a PP-i rezistenţa depăşeşte pe cea a PP-i şi depinde de modul de răcire. Compoziţiile omogenizate în soluţie au o microduritate mai scăzută şi valorile acesteia sînt mai împrăştiate în comparaţie cu compoziţiile omogenizate în topitură.

BUKOWSKA, M. şi MAKARUK, L., Polimery, 33, nr. 10, 1988, p. 376.

T.A.

Materiale compozite pentru interioare de autoturisme. Pe baza lucrărilor experimentale ce au constat din tratarea termică la 190—200°C a unei combinaţii din ţesături din fibre de sticlă, răşini, materiale textile nețesute şi alte deşeuri textile, printre care materiale textile poliesterice, cu răşini epoxidice, se obţine un material compozit compact stratificat, cu proprietăţi mecanice corespunzătoare pentru a fi utilizat la confecţionarea panourilor prefabricate cu care se realizează interioarele autoturismelor.

MURCKOVA, E. şi PATZELT, M., Plasty a Kaucuk, 25, nr. 11, 1988, p. 328.

T.A.

Aprecierea proprietăţilor materialelor textile nețesute din polipropilenă prin metoda emisiei acustice. Se descrie aparatura, modul de lucru şi rezultatele obţinute la caracterizarea proprietăţilor mecanice ale materialelor textile nețesute, cu ajutorul emisiei acustice. S-a demonstrat că această metodă este mult mai sensibilă în comparaţie cu determinarea clasică a rezistenţei la rupere. Cu ajutorul emisiei acustice se determină în mod corect domeniul elastic şi plastic şi se detectează starea de distrugere sau de avarie. Metoda poate fi folosită şi pentru studiul mecanismului de deformare a textilelor nețesute, se pretează în mod deosebit pentru caracterizarea ţesăturilor tehnice.

SODOMKA, L., Plasty a Kaucuk, 25, nr. 11, 1988, p. 337.

T.A.

Norme poloneze din domeniul materialelor plastice, stabilite în anul 1967. Se dau în rezumat 28 de norme stabilite în R.P.P. în anul 1987 cu termenul de intrare în vigoare la 1 iulie 1988, pentru o serie de materiale plastice şi articole confecţionate din acestea, privind caracteristicile, metodele de analiză şi testare, calibrare, ambalare, depozitare şi transport. Normele se referă la materiale termoplastice, polimeri şi copolimeri ai stirenului, răşini poliesterice nesaturate, răşini epoxidice, poliolefine etc.

KINTZEL, K., Polimery, 33, nr. 9, 1988, p. 344.

T.A.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă — 133, Bucureşti

Index 44304

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în revistă, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare revistei să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiuni, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă, să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu), peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, pe calc, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură, titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separare, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paratenze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul brevetului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale, pe manuscrise, redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în ori ce caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori: nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60, Sect. 6, Bucureşti. C.P. 12—202, cod. 77 131.

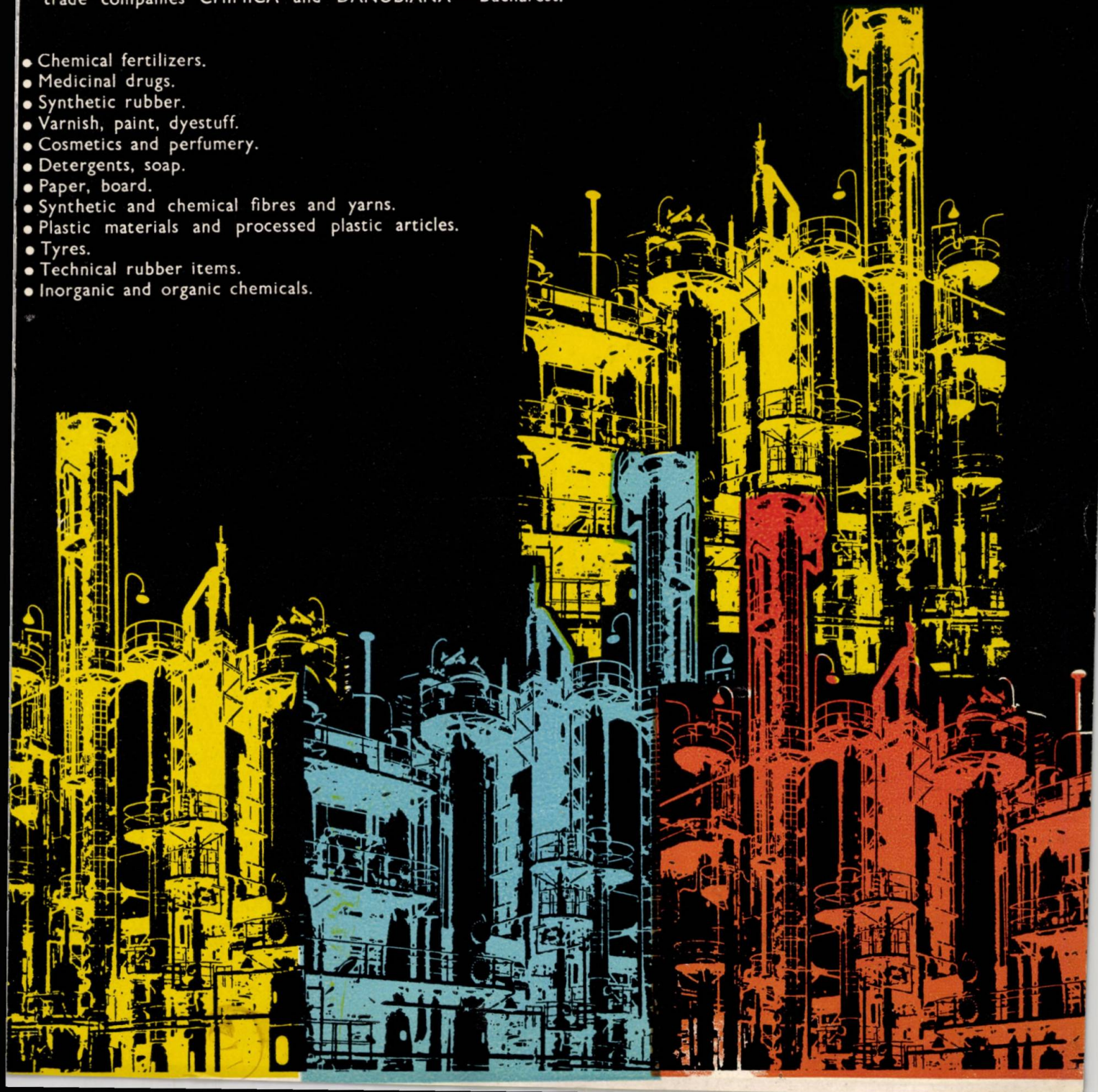
MAGYAR IRODALMI SZOVETSEG

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

G1446

5 .89

REFERÁLVA

REVISTA DE CHIMIE

R 1989 -10- -4

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1989
vol. 40, pag. 377—472
Chem. Abs:
RCBUAU 40 (5) 377—472 (1989)

Our "family" is large; we have friends everywhere — but this is only natural because one never can do without us!

TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

Industry · Agriculture · Cars

car items ● profiled & pressed gaskets, joints & joint packings, O-rings, sleeves, fittings, pipes, tubes, slabs ● technical sheets & plates ● automobile floor-mats ● low-, medium & high-pressure hoses ● cone & drive belts ● conveyer belts ● and others of the "family"

Not only common sense teaches us small things may solve big problems — technical rubber articles do, too!

For info please address to:

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest-Romania ● 10 Republicii Blvd. ● Phone: 15 60 51/15 60 52
● Telex: 11184/11697 Danex-R ● P.O.B.: 1—74 ● Fax: 167947

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

mai 1989
vol. 40, pag. 377—472
Chem. Abs:
RCBUAU 40 (5) 377—472
(1989)

5

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN; (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

M. DĂRĂBANŢU, V. VASILIONI, S. MAGER, L. FEY şi C. FODOR
Studii structurale şi sintetice asupra unor 4-fenil-1,3-dioxani substituiţi. I. Obţinerea şi caracterizarea 5-clor-4-fenil-1, 3-dioxanilor prin reacţie Prins 381

M. GAVRILESCU, I. MIU, R. ROMAN şi E. BUGIU
Cercetări privind comportarea unor agenţi antispumanţi în biosinteza penicilinei 388

L. SIMOIU, G. MOCIOACĂ, V. SĂVESCU şi D. CIOROIANU
Selectarea critică a datelor de echilibru lichid—vapori izobare pe baza criteriului termodinamic 392

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE şi C. BORNAZ
Structura şi reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie şi de formare a unor benzilidenmalonodinitrili 396

M. MOMIRLAN, G. POP şi A. WOHL
Obţinerea hidrogenului prin descompunerea apei în prezenţă de zeoliţi activaţi termic în vid 399

M. ABRUDEAN, D. AXENTE şi A. BÂLDEA
Electrolizor pentru producerea fluorului 401

M. BREZEANU, L. PATRON şi A. CONŢESCU
Structura şi proprietăţile feritei de cupru. I. Consideraţii generale 404

A. RUSSU, S. OPREA şi M. CIOBANU
Consideraţii asupra transformărilor hidrotermale ale aluminei. II 408

O. G. NEGRU
Transferul termic în stratul fix. II. Variaţia parametrilor transferului termic radial în funcţie de criteriul Reynolds 415

G. SZÉKÉLY
Reglarea automată a procesului de uscare a detergenţilor. Oportunitatea folosirii calculatoarelor de proces în conducerea instalaţiei de uscare 420

I. REHANA şi M. Z. IQBAL
Rolul purtătorului în analiza spectrochimică 423

V. DAVID
Particularităţi ale sistemelor analitice de măsură ca sisteme de transmisie a informaţiei 428

M. S. IONESCU, G. PENCU, E. CORNILESCU, R. COSTESCU şi G. E. BAIULESCU
Studii analitice pentru determinarea unor intermediari din sinteza propifenazonei 432

A. HARLES, L. ŢURCANU, C. CIUCĂ şi V. V. COŞOFREŢ
Studii analitice pentru determinarea cantitativă a esculinei din scoarţa de *Aesculus Hyppocastanum* 436

A. MEGHEA, M. DRĂGĂNOIU, M. NICOLAU şi A. LIEBMAN
Eliminarea prin adsorbţie a impurificării organice din ape saline 441

V. COCHECI, C. RADOVAN, A. BUGARSKI şi L. ANDRES
Preepurarea prin electroflotocoagulare a unor ape reziduale cu conţinut de produse etoxilate 446

SCURTE COMUNICĂRI

I. SEBE şi V. PANAIT
Sinteze de pigmenţi organici derivaţi ai naftolului AS-RS 451

Biotehnologie 461 • Brevete 380, 391, 398, 414, 422, 450 • Cronică 452 • Documentare 463 • Noutăţi pe meridiane 454 • Recenzii 387, 395, 427, 435, 445

CONTENTS

M. DĂRĂBANŢU, V. VASILIONI, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR

Structural and Synthetic Studies in the 4-Phenyl-1,3-dioxans Class. I. Obtaining and Characterization of 5-Chloro-4-phenyl-1,3-dioxans by Prins Reactions 381

M. GAVRILESCU, I. MIU, R. ROMAN, E. BUGIU

Studies on the Behaviour of Defoaming Agents in the Biosynthesis of Penicillin 388

L. SIMOIU, G. MOCIOACĂ, V. SĂVESCU, D. CIOROIANU

Critical Selection of Isobar Liquid-Vapour Equilibrium Data Based on the Thermodynamic Criterion 392

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure and Reactivity of Nitriles. Combustion and Formation Heat of Benzylidenemalonodinitrile 396

M. MOMIRLAN, G. POP, A. WOHL

Hydrogen Manufacturing by Water Decomposition in the Presence of Vacuum Thermally Activated Zeolites 399

M. ABRUDEAN, D. AXENTE, A. BÂLDEA

Fluorine Producing Electrolitic Cell 401

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONŢESCU

Structure and Properties of Copper Ferrite. I. General Account 404

A. RUSSU, S. OPREA, M. CIOBANU

Considerations on the Hydrothermal Modifications of Alumine 408

O. G. NEGRU

Fixed Bed Thermal Transfer. II. Variation of Radial Thermal Transfer Parameters According to the Reynolds Criterion 415

G. SZÉKÉLY

Automatic Control of the Detergent Drying Process. Process Computers in the Management of Drying Plants 420

I. REHANA, M. Z. IQBAL

Role of Carrier in Spectrochemical Analysis 423

V. DAVID

Characteristics of Analytical Measuring Systems as Systems of Information Transmission 428

M. S. IONESCU, G. PENCU, E. CORNILESCU, R. COSTESCU, G. E. BAIULESCU

Analytical Studies for the Determination of Intermediates for Propiphenazone Sinthesis 432

A. HARLES, L. ŢURCANU, C. CIUCĂ, V. V. COŞOFREŢ

Analytical Studies for the Quantitative Determination of Aesculin from Aesculus Hyppocastanum Bark 436

A. MEGHEA, M. DRĂGĂNOIU, M. NICOLAE, A. LIEBMAN

Removal by Adsorption of Organic Impurities in Salty Waters 441

V. COCHECI, C. RADOVAN, A. BUGARSKI, L. ANDRES

Pre-epuration by Electrophotocoagulation of Waters Containing Oxethylated Products 446

BRIEF REPORTS

I. SEBE, V. PANAIT

Syntheses of Naphthol AS-RS Derived Organic Pigments 451

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover:

СОДЕРЖАНИЕ

М. ДЭРЭБАНЦУ, В. ВАСИЛИОНИ, С. МАДЖЕР, Л. ФЭЙ, К. ФОДОР

Структурное и синтетическое изучение некоторых веществ класса 4-фенил-1,3-диоксанов. I. Получение 5-хлор-4-фенил-1,3-диоксанов при помощи реакции Принса и их характеристики. 381

М. ГАВРИЛЕСКУ, И. МИУ, Р. РОМАН, Э. БУДЖИУ

Исследования относительно поведения некоторых агентов против вспенивания в биосинтезе пенициллина 388

Л. СИМОЮ, Г. МОЧОАКЭ, В. СЭВЕСКУ, Д. ЧОРОЯНУ

Критический отбор изобарических данных равновесия жидкость-пар на основе термодинамического критерия 392

Д. ЗЭВОЯНУ, И. ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, К. БОРНАЗ

Структура и реакционная способность нитрилов. Теплоты сгорания и образования некоторых бензилиденмалонодинитрилов 396

М. МОМИРЛАН, Г. ПОП, А. ВОЛЬ,

Получение водорода разложением воды в присутствии термически активированных в вакууме цеолитов 399

М. АБРУДЯН, Д. АКСЕНТЕ, А. БЫЛДЯ

Электролизёр для производства фтора 401

М. БРЕЗЯНУ, Л. ПАТРОН, А. КОНЦЕСКУ

Строение и свойства феррита меди. I. Общие соображения 404

А. РУССУ, С. ОПРЯ, М. ЧОБАНУ

К гидротермальным превращениям глинозёма 408

О. Г. НЕГРУ

Теплопередача в неподвижном слое. II. Изменение параметров радиальной теплопередачи как функция критерия Рэйнолдса 415

Г. СЕКЕЙ

Автоматическое регулирование процесса сушки детергентов. Целесообразность использования ЭВМ процесса для управления сушильной установкой 420

И. РЕХАНА, М. З. ИКБАЛ

Роль носителя в спектрохимическом анализе 423

В. ДАВИД

Особенности аналитических систем измерения как систем передачи информации 428

М. С. ИОНЕСКУ, Г. ПЕНКУ, Э. КОРНИЛЕСКУ, Р. КОСТЕСКУ, Г. Э. БАЮЛЕСКУ

Аналитические исследования с целью определения некоторых промежуточных продуктов синтеза пропифеназона 432

А. ХАРЛЕС, Л. ЦУРКАНУ, К. ЧУКЭ, В. В. КОШОФРЕЦ

Аналитическое исследование для количественного определения эскулина из коры Aesculus Hyppocastanum 436

А. МЕГЯ, М. ДРЭГЭНОЮ, М. НИКОЛАУ, А. ЛИБМАН

Удаление органических загрязнений из солёных вод при помощи адсорбции 441

В. КОКЕЧЬ, К. РАДОВАН, А. БУГАРСКИ, Л. АНДРЕС

Предварительная очистка сточных вод, содержащих этоксилированные продукты, при помощи электрофотокоагулирования 446

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. СЭБЭ, В. ПАНАИТ

Синтез органических пигментов производных нафтола AS-RS 451

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P.

INHALT

M. DĂRĂBANȚU, V. VASILIONI, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR
Struktur- und Syntheseuntersuchungen einiger substituierter 4-Phenyl-1,3-dioxane. I. Herstellung und Charakterisierung der 5-Chlor-4-phenyl-1,3-dioxane durch Prins — Reaktion 381

M. GAVRILESCU, I. MIU, R. ROMAN, E. BUGIU
Untersuchungen des Verhaltens einiger Entschäumer in der Biosynthese von Penicillin 388

L. SIMOIU, G. MOCIOACĂ, V. SĂVESCU, D. CIOROIANU
Kritische Auswahl der isobaren Daten über das Füssigkeit-Dampf-Gleichgewicht auf Basis vom thermodynamischen Kriterium 392

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ
Struktur und Reaktivität der Nitrile. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger Benzylidenmalonodinitrile 396

M. MOMIRLAN, G. POP, A. WOHL
Herstellung des Wasserstoffs durch Wasserabspaltung in der Anwesenheit von thermisch in Vakuum aktivierten Zeolithen 399

M. ABRUDEAN, D. AXENTE, A. BÂLDEA
Elektrolyser zur Herstellung des Fluors 401

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONȚESCU
Struktur und Eigenschaften von Kupferferrit. I. Allgemeine Betrachtungen 404

A. RUSSU, S. OPREA, M. CIOBANU
Betrachtungen über die hydrothermalen Umsetzungen der Tonerde. II 408

O. G. NEGRU
Der thermische Übergang im festen Bett. II. Änderung der Parameter des radialen thermischen Übergangs als Funktion des Reynolds'schen Kriteriums 415

G. SZÉKÉLY
Automate Regelung des Trocknungsprozesses der Waschmittel. Oportunität der Anwendung der Prozessrechner auf die Führung der Trocknungsanlage 420

I. REHANA, M. Z. IQBAL
Die Rolle des Trägers in der spektrochemischen Analyse 423

V. DAVID
Einzelheiten der analytischen Messsysteme als Systeme zur Informationsvermittlung 428

M. S. IONESCU, G. PENCU, E. CORNILESCU, R. COSTESCU, G. E. BAIULESCU
Analytische Untersuchungen zur Bestimmung der Zwischenprodukte in der Synthese von Propiphenason 432

A. HARLES, L. ȚURCANU, C. CIUCĂ, V. V. COȘOFREȚ
Analytische Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Eskulin aus der Aesculus Hypocastanum-Rinde 436

A. MEGHEA, M. DRĂGĂNOIU, M. NICOLAU, A. LIEBMAN
Beseitigung der organischen Verunreinigung aus Salzwässern durch Adsorption 441

V. COCHECI, C. RADOVAN, A. BUGARSKI, L. ANDRES
Vorbereinigung von Abwässern mit einem Gehalt an ethoxylierten Produkten durch Elektrofotokoagulation 446

KURZBERICHTE

I. SEBE, V. PANAIT
Synthese von organischen Pigmentien, anfallend von dem Naphtol AS-RS 451

Zwecks Kontaktaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild:

SOMMAIRE

M. DĂRĂBANȚU, V. VASILIONI, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR
Etudes structurelles et synthétiques sur quelques 4-phényl-1,3-dioxanes substitués. I. Obtention et caractérisation des 5-chlor-4-phényl-1,3-dioxanes par réaction Prins 381

M. GAVRILESCU, I. MIU, R. ROMAN, E. BUGIU
Recherches concernant le comportement de quelques agents antimousses dans la biosynthèse de la pénicilline 388

L. SIMOIU, G. MOCIOACĂ, V. SĂVESCU, D. CIOROIANU
Sélection critique des données d'équilibre liquide-vapeurs, isobares à base du critère thermodynamique 392

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ
Structure et réactivité des nitryles. Chaleur de combustion et de formation de quelques benzylidènemalonodinitryles 396

M. MOMIRLAN, G. POP, A. WOHL
Obtention du hydrogène par la décomposition de l'eau en présence des zéolithes activés thermiquement en vide 399

M. ABRUDEAN, D. AXENTE, A. BÂLDEA
Electroliseur pour la production du fluor 401

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONȚESCU
Structure et propriétés de la ferrite de cuivre. I. Considérations générales 404

A. RUSSU, S. OPREA, M. CIOBANU
Considérations sur les transformations hydrothermales de l'alumine 408

O. G. NEGRU
Transfert thermique en lit fixe. II. Variation des paramètres du transfert thermique radial en fonction du critère Reynolds 415

G. SZÉKÉLY
Réglage automatique du processus de séchage des détergents Opportunité de l'utilisation des calculateurs de processus dans la commande de l'installation de séchage 420

I. REHANA, M. Z. IQBAL
Rôle du porteur dans l'analyse spectrochimique 423

V. DAVID
Particularités des systèmes analytiques de mesure comme systèmes de transmission de l'information 428

M. S. IONESCU, G. PENCU, E. CORNILESCU, R. COSTESCU, G. E. BAIULESCU
Etudes anylitiques pour la détermination de quelques intermédiaires de la synthèse de la propyphénazone 432

A. HARLES, L. ȚURCANU, C. CIUCĂ, V. V. COȘOFREȚ
Etudes analytiques pour la détermination quantitative de l'esculine de l'écorce d'Aesculus Hyppocastanum 436

A. MEGHEA, M. DRĂGĂNOIU, M. NICOLAU, A. LIEBMAN
Elimination, par absorbtion, de la pollution organique des eaux salines 441

V. COCHECI, C. RADOVAN, A. BUGARSKI, L. ANDRES
Préépuration, par électrophotocoagulation, de quelques eaux résiduaires à contenu de produits ethoxylés 446

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. SEBE, V. PANAIT
Synthèses de pigments organiques dérivés du naphtol AS-RS 451

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139. C.P. 12—202, România
La couverture:

evete

PROCEDEU DE PURIFICARE A ETANOLULUI OBȚINUT PRIN HIDROGENAREA ACETALDEHIDEI

Brevet R.S.R. nr. 91099

Invenția se referă la un procedeu de purificare a etanolului obținut prin hidrogenarea acetaldehidei. Produsul brut se supune la o rectificare continuă și stripare, în curent de azot anhidru. Se colectează un produs de vîrf, care este prelucrat pe o coloană discontinuă, al cărei produs de blaz se recirculă la alimentarea primei coloane. Etanolul se colectează ca flux lateral al primei coloane.

Prin aplicarea invenției se obține avantajul că alcoolul etilic produs este anhidru și de înaltă puritate și poate fi folosit la obținerea catalizatorului pentru acetatul de etil din acetaldehidă.

Dosar nr. 118313
Data înregistrării: 08.04.85
Data publicării: 27.02.87
Int. Cl.⁴: CO7C34/08

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice, Craiova.
Titular: Combinatul Chimic, Craiova

PROCEDEU DE OBȚINERE A DIFLUBENZURONULUI

Brevet R.S.R. nr. 91730

Invenția se referă la un procedeu de obținere a diflubenzuronului, care este N-(2,6-difluorbenzoil)-N'-(4-clorfenil)-ureea, substanță folosită de prepararea unor insecticide cu mare putere de acțiune.

Conform procedeului descris, se aduc în contact, în cantități echimoleculare, 4-clorfenilureea și clorura acidului 2,6-difluorbenzoic, în prezență de *o*-diclorbenzen, ca solvent, și de piridină, drept acceptor acid, la temperatura de 140—150°C, timp de 1,5—2 h.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— nu se lucrează în mediu toxic;

— este simplificat față de procedeele cunoscute, avînd mai puține faze.

Dosar nr. 120521
Data înregistrării: 21.10.85
Data publicării: 30.05.87

Int. Cl.⁴: CO7C127/19
Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" Iași

PREPARATE APOASE, ÎNALT CONCENTRATE, STABILE, DE COLORANȚI DE DISPERSIE ȘI ALBITORI OPTICI

Brevet R.S.R. nr. 91128

Invenția se referă la preparate utilizate la vopsirea și imprimarea materialelor textile, precum și la prepararea pastelor pentru impregnarea materialelor purtătoare pentru imprimarea prin transfer.

Preparatele sînt constituite din 30—55% coloranți de dispersie sau albitori optici, 5—15%, un agent anionic ales dintre lignosulfonat de sodiu și produsul de condensare a unui amestec de sare de sodiu a acidului Schäffer, *o*- și *p*-crezol cu formaldehidă, 0,5—6% caprolactamă, 1—7% agent antigel, ales dintre etilenglicol și propilenglicol, 0,3—1% agent antimucegai, și anume benzoat de sodiu și apă, procentele fiind exprimate în greutate.

Preparatele conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se utilizează un timp de măcinare redus cu 20—25% față de preparatele cunoscute;

— se realizează consumuri reduse de energie de măcinare, între 200 și 250%;

— se utilizează cantități reduse de apă deionizată la producător, în medie între 300 și 500%;

— se evită utilizarea unui agent antispumant;

— se evită utilizarea unui agent îngroșător.

Dosar nr. 117044
Data înregistrării: 29.12.84
Data publicării: 27.02.87
Int. Cl.⁴: CO9B67/38

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Cercetări pentru Coloranți, București
Titular: Întreprinderea „Colorom", Codlea

PROCEDEU DE OBȚINERE A N,N-DIIZOPROPIL-N-METIL-2-(XANTEN-9-CARBONILOXI)-ETILBROMURII DE AMONIU PURE

Brevet R.S.R. nr. 91931

Invenția se referă la un procedeu de obținere a compusului conform titlu, folosit ca produs farmaceutic cu acțiune spasmolitică, anticolinergică și parasimpatolitică, sub denumirea de propantelina (propanthelin-bromid).

Conform procedeului descris N,N-diizopropil-N-metil-2-(xanten-9-carboniloxi)-etilbromura de amoniu pură se obține prin esterificarea acidului xanten-9-carboxilic cu brumură de diizopropil-metil-2-hidroxietil. Produsul se izolează în diclormetan, după care se purifică prin tratare cu acetonă în raport de 1:4 în volume, la 50—55°C, urmată de răcire.

Prin aplicarea procedeului se obțin următoarele avantaje:

— se obține fără purificări ulterioare un produs de puritate farmaceutică;

— se înlocuiește cloroformul cu diclormetanul, solvent mult mai ieftin;

— se înlocuiește eterul etilic anhidru, un solvent volatil, inflamabil, mai scump, cu acetona, un solvent mai ieftin și mai ușor de manipulat la scara industrială;

— se elimină folosirea alcoolului izopropilic.

Dosar nr. 118744
Data înregistrării: 15.05.85
Data publicării: 30.07.87
Int. Cl.⁴: CO7D311/82

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Centrul Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

PROCEDEU DE OBȚINERE A 4-(2'-NITROFIL)-2,6-DIMETIL-3,5-DICARBOXIMETOXI-1,4-DIHIDROPIRIDINEI

Brevet R.S.R. nr. 91076

Invenția se referă la un procedeu de obținere a produsului conform titlu, care are acțiune vasodilatatoare coronariană.

Procedeul se desfășoară prin condensarea o-nitrobenzaldehidei cu acetilacetat de metil și amoniac, în metanol, la reflux. Amoniacul se obține „in situ", prin descompunerea treptată a carbonatului de amoniu, adăugat în reacție în raport molar de 0,8 mol carbonat la 1 mol nitrobenzaldehidă.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— asigură condiții optime de realizare a reacției dorite, concomitent cu reducerea reacțiilor de formare a produșilor secundari, prin descompunerea treptată a carbonatului de amoniu în amoniac și bioxid de carbon;

— asigură obținerea unor randamente bune de 70—76% în produs farmaceutic.

Dosar nr. 117668
Data înregistrării: 18.02.85
Data publicării: 27.02.87
Int.Cl.⁴: CO7D211/22; CO7D213/30;

Solicitant: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

MIRCEA DĂRĂBANȚU
VIRGIL VASILIONI
SORIN MAGER
LUDOVIC FEY
CRISTINA FODOR

Studii structurale și sintetice asupra unor 4-fenil-1,3-dioxani substituiți

I. Obținerea și caracterizarea 5-clor--4-fenil-1,3-dioxanilor prin reacție Prins

C.Z.: 541.6:547.841

5-Halogen-4-fenil-1,3-dioxanii au fost semnalați în literatură datorită posibilității ae a fi incluși într-o nouă cale de sinteză a cloramfenicolului ; în acest context, elucidării aspectelor de stereospecificitate și stereoselectivitate li s-a acordat o atenție deosebită, fiind oferite diverse modele configurationale în concordanță cu datele experimentale, deoarece acestea oferă imaginea unui proces, în ansamblu, stereoselectiv. În lucrare se discută rezultatele studiilor proprii aplicate asupra derivaților clorurați, care, spre deosebire de analogii bromurați, sînt sporadic investigați. Deși comportarea generală s-a constatat a fi similară, sinteza stereoselectivă a 5-clor-4-fenil-1,3-dioxanilor prin reacție Prins urmează un model configurațional diferit, determinat de particularitățile intrinseci atît ale procesului, cît și ale atomului de halogen.

Mention has been made in literature of the 5-halogen-4-phenyl-1,3-dioxans owing to their possibility of being included in a new process of chloramphenicol synthesis ; special attention has been paid to the stereo-selective aspects, different configurational models being given according to the experimental data, because they offer the image of a stereoselective process. The paper discusses the results of our studies applied to chlorinated derivatives, which, unlike the brominated ones, are rarely investigated. Although the general behaviour provea to be similar, the stereoselective synthesis of the 5-chloro-4-phenyl-1,3-dioxans by the Prins reaction, follows a different configurational model determined by the intrinsic characteristics both of the process and of the halogen atom.

В литературе описываются 5-галоген-4-фенил-1,3-диоксаны благодаря возможности их использования в новом способе синтеза хлорамфеникола; в этой связи особое внимание было уделено аспектам стереоспецифичности и стереоселективности, причём были предложены различные модели конфигураций в соответствии с экспериментальными данными, т.к. таким образом предлагается изображение процесса, являющегося в целом стереоселективным. В работе рассматриваются результаты собственных исследований, относящихся к хлорированным производным, которые, в отличие от бромированных аналогов были исследованы спорадически. Хотя установлено, что общее поведение является сходным, стереоселективный синтез 5-хлор-4-фенил-1,3-диоксанов путём реакции Принса следует иной конфигурационной модели, определяемой внутренними особенностями как процесса, так и атома галогена.

Reacția Prins aplicată în cazul stirenilor β-substituiți cu halogeni (II) (fig. 1) constituie o metodă convenabilă de sinteză a inelului 1,3-dioxanic (I), astfel substituit, încît să poată fi privit ca un valoros punct de plecare într-o eventuală sinteză a cloramfenicolului.

Nitrarea nucleului benzenic, urmată de substituția halogenului cu gruparea amino și apoi acilarea acesteia cu esterul metilic al acidului dicloracetic ar duce, după hidroliza ciclului 1,3-dioxanic, la obținerea cloramfenicolului.

Ing. MIRCEA DĂRĂBANȚU, chim. VIRGIL VASILIONI, dr. chim. LUDOVIC FEY și farm. CRISTINA FODOR, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.
Conf. dr. SORIN MAGER, Universitatea Cluj-Napoca.

Reacția Prins, executată în prezența catalizatorilor acizi [1—9], prezintă, așadar, pe lîngă importanța practică amintită, și un deosebit interes

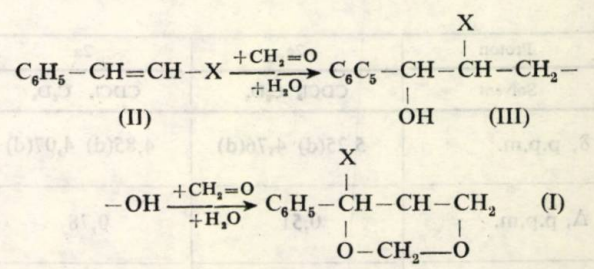


Fig. 1. Forma generală a reacției Prins în cazul β-halogenstirenilor.

teoretic, date fiind implicaţiile sale de ordin stereochimic. Într-adevăr, cei doi diastereoizomeri, *cis* şi *trans* ai β-clorstirenului (IV a, b) pot da naştere celor doi dioli treo şi eritro (V a, b) (neizolabili în condiţiile reacţei Prins) care, la rîndul lor, duc la formarea 1,3-dioxanilor *cis* şi *trans* (VI a, b) (fig. 2), precursori ai bazei racemice a cloramfenicolului.

Avîndu-se în vedere că marea majoritate a datelor din literatură se referă la reacţia Prins aplicată derivaţilor bromuraţi ai stirenului, în cele ce urmează sînt prezentate rezultatele experienţelor efectuate asupra β-clorstirenilor în scopul stabilirii parametrilor care să asigure randamentul optim şi stereoselectivitatea dorită.

diastereomeri se prezintă ca lichide limpezi slab-gălbui, cu p.f. = 55—60°C/3 mm Hg, parametri identici cu cei menţionaţi în literatură, unde, însă, cel mai adesea, detaliile asupra compoziţiei nu sînt menţionate.

1,3-Dioxanii obţinuţi prin reacţie Prins au fost caracterizaţi gaz-cromatografic (aceleaşi condiţii ca pentru β-clorstireni), prin spectroscopie de RMN şi prin constantele fizico-chimice; astfel (±) *trans*-5-clor-4-fenil-1,3-dioxanul se prezintă ca lichid limpede, incolor, uleios cu p.f. = 112—114°C/2 mm Hg; (±)*cis*-5-clor-4-fenil-1,3-dioxanul ca substanţă solidă albă, cristalină, cu p.f. = 118—120°C/2 mm Hg, p.t. = 98—98,5 (metanol). Principalele deplasări chimice ale *cis*-1,3-dioxanului sînt date în tabelul 1.

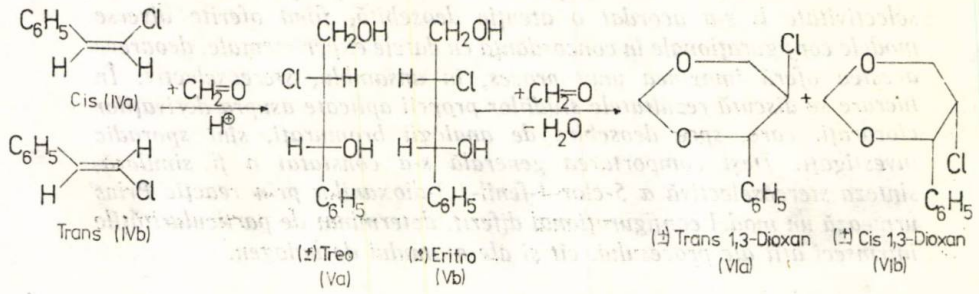


Fig. 2. Configuraţii posibile în cursul desfăşurării reacţiei Prins.

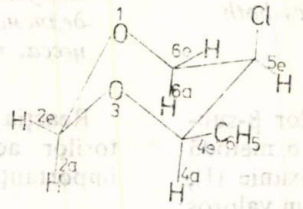
Partea experimentală

S-au utilizat β-clorstireni obţinuţi conform datelor din literatură [1, 2], cu unele modificări, care au constituit obiectul unei lucrări anterioare (10); puritatea materiilor prime s-a determinat gaz-cromatografic (coloană XE-60—2,5% pe chromosorb-w-silanizat 60/80 mesh; l = 3 m; d = 4 mm); se subliniază că diastereomerii *cis-trans* ai β-clorstirenului nu pot fi separaţi satisfăcător prin diferenţă de volatilitate (de ordinul a 4—5°C) în condiţiile uzuale. Amestecurile care conţin circa 95%

Spectrul ^{1}H-RMN efectuat în $CDCl_3$ cu un aparat TESLA BS487C de 80 MHz pune clar în evidenţă cei doi dubleţi caracteristici cuplajului de tip AB ($\Delta\delta/j$ = 4,6) provocat de protonii H_{2e} şi H_{2a}, însă nu diferenţiază protonii H_{6a} şi H_{6e} şi nici cuplajele dintre ei. Studiind influenţa solventului asupra deplasărilor chimice, s-a înregistrat şi spectrul RMN în C_6D_6, putîndu-se pune în evidenţă modificări evidente ale valorilor δ, mergînd pînă la $\Delta\delta$ = 1 p.p.m., precum şi deplasările corespunzătoare (multipleţi) ale protonilor legaţi de atomii de carbon C^5 şi C^6, neobservabili în $CDCl_3$.

Tabelul 1

PRINCIPALELE DEPLASĂRI δ (p.p.m.) ALE (±)*CIS*-5-CLOR-4-FENIL-1,3-DIOXANULUI



Proton	2e		2a		4a		5e		6e, a	
Solvent	$CDCl_3$	C_6D_6	$CDCl_3$	C_6D_6	$CDCl_3$	C_6D_6	$CDCl_3$	C_6D_6	$CDCl_3$	C_6D_6
δ, p.p.m.	5,25(d)	4,76(d)	4,85(d)	4,07(d)	4,91	4,10	4,02	3,62(m)	4,18	3,18(m)
Δ, p.p.m.	0,51		0,78		0,81		0,40		1,00	
δ, p.p.m. (1)	5,25(d)	—	4,85(d)	—	4,90	—	3,95	—	4,20	—

Desfăşurarea calitativă a experienţelor a fost urmărită gaz-cromatografic; corelările cantitative cu datele analitice s-au făcut prin prelucrarea amestecurilor de reacţie în vederea izolării componenţilor puri în funcţie de care s-au calculat randamentele. Dintre variantele de efectuare a reacţiei Prins, cunoscute în literatură, au fost studiate cele mai simple. Astfel, s-a lucrat cu β-clorstiren în prezenţa acidului sulfuric concentrat (min. 94% g/g); formaldehida a fost utilizată sub formă de soluţie apoasă (min. 38% g/g) sau paraformaldehidă (în acest caz, drept solvent s-a folosit acidul acetic glacial, în celelalte, solventul a fost apa). Amestecurile s-au agitat la 90—95°C pe baie de apă, prelevînd, la intervale de timp prestabilite, probe pentru analiza gaz-cromatografică. În fiecare experienţă s-a considerat reacţia încheiată din momentul determinării unui conţinut constant de β-clorstiren netransformat în masa de reacţie.

Rezultate şi discuţii

Iniţial, s-a studiat influenţa rapoartelor molare formaldehidă: acid sulfuric/mol β-clorstiren (tabelul 2). Se constată că reacţia decurge satisfăcător şi la un exces minim de formaldehidă (poz. 2), aceeaşi observaţie fiind valabilă şi pentru catalizatorul acid; o corelaţie clară între raportul molar H_2SO_4:β-clorstiren este dificil de făcut; astfel, aparent, un exces este favorabil unei conversii globale mai mari (poz. 2, 3, 6); de aceea, în şirul următor de experienţe s-a optat pentru un raport molar constant formaldehidă : acid sulfuric : β-clorstiren = 3,5:3,2:1 (sugerat de poz. 6) prin varierea concentraţiei acidului sulfuric (% g/g) în faza anorganică (tabelul 3).

Aspectele relevante din tabelul 3 sînt numeroase şi vor fi examinate în cele ce urmează.

Un prim aspect de ordin cantitativ constă în diminuarea randamentelor în pofida creşterii accentuate a conversiei totale a substratului stirenic. Explicaţia rezidă în faptul că aceste conversii au loc la concentraţii ridicate de catalizator, devenind posibile unele reacţii secundare intermoleculare care duc la formarea de răşini nevolatile (nedecelabile G.C.) — faptul apare descris în literatură [9], dar numai în cazul stirenului nesubstituit. În cazul β-clorstirenilor, dacă se supune reacţiei 1 mol β-clorstiren, în final, după îndepărtarea produselor anorganice, solvenţi etc., rămîne o masă de reacţie a cărei greutate este cu 30—50% superioară celei stoichiometrice (1 mol de 1,3-dioxan). Din acest amestec sînt izolabili prin rectificare în vid numai 1,3-dioxanii; rezultă că valorile din tabelul 3, referitoare la compoziţia finală a amestecului de reacţie, sînt relative şi nu absolute.

Rolul catalitic al acidului sulfuric, mai ales în ceea ce priveşte generarea speciei electrofile, se

Tabelul 2

INFLUENŢA RAPOARTELOR MOLARE FORMALDEHIDĂ: β-CLORSTIREN, RESPECTIV ACID SULFURIC: β-CLORSTIREN, ASUPRA RANDAMENTELOR ŞI SELECTIVITĂŢII

Nr. crt.	Raport molar formaldehidă: β-clorstiren	Raport molar H_2SO_4: β-clorstiren	Raport relativ între diastereomeri *cis—trans* ai β-clorstirenului	Compoziţie finală, % G.C.			Solvent
				1,3-dioxan *cis*	1,3-dioxan *trans*	β-clorstiren	
1	2,50	1,70	1:1	17	65	—	acid acetic
2	2,10	3,24	1:1	29	53	16	apă
3	2,77	3,24	1:1	6	80	6	apă
4	2,77	1,21	1:1	36	33	31	apă
5	3,00	1,44	1:1	37	39	24	apă
6	3,45	3,45	1:1,3	18	82	—	apă
7	2,50	1,70	1:1,7	11	61	5	acid acetic

Tabelul 3

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI ACIDULUI SULFURIC (% g/g) ASUPRA CONVERSIEI ŞI SELECTIVITĂŢII

Nr. crt.	Concentraţia H_2SO_4, % g/g	Durata, h	Raport relativ între diastereomerii *cis—trans* ai β-clorstirenului	Compoziţia finală, % G.C.			Randament în 1,3-dioxan *trans*, %
				1,3-dioxan *cis*	1,3-dioxan *trans*	β-clorstiren	
1	5,12	10	1:1	—	—	96	—
2	12,18	7	1:1	—	—	97	—
3	26,00	9	1:1	12	15	73	—
4	36,51	9	1:1	37	39	24	—
5	40,00	9	1:1	29	53	16	50
6	43,70	6	1:1,3	40	50	10	45
7	45,00	7	1:1,3	21	79	0	42
8	48,70	5	1:1,3	18	82	—	41
9	50,00	1	1:1,3	8	88	4	33
10	55,00	1	1:1,7	15	85	—	25

observă uşor prin scăderea timpilor de reacţie odată cu mărirea concentraţiei de acid. Se confirmă astfel şi necesitatea unei concentraţii minime (circa 35%) la care se declanşează reacţia, dar şi o valoare maximă (circa 50%) la care ponderea ridicată a reacţiilor secundare intermoleculare amintite compromite însăşi utilitatea sintetică a preparării 1,3-dioxanilor pe această cale.

Aspectul cel mai controversat, însă, după datele din literatură, este cel referitor la stereospecificitatea şi stereoselectivitatea reacţiei în ansamblu. Numeroşi autori au fost preocupaţi de a oferi modele cinetice în măsură să explice scăderea stereospecificităţii adiţiei în paralel cu creşterea stereoselectivităţii în (±)*trans*-1,3-dioxan, variaţii determinate, evident, de creşterea concentraţiei de catalizator; nu trebuie omisă nici latura aplicativă a sintezei, deoarece, în ipoteza obţinerii bazei racemice a cloramfenicolului, este ştiut că enantiomerul activ din punct de vedere biologic este configurat D (—)treo. Includerea reacţiei Prins într-o eventuală sinteză de cloramfenicol ar fi avantajoasă numai în condiţiile în care aspectele configuraţionale ar fi rezolvate încă în această etapă, atît cantitativ, cît şi calitativ [7, 8].

Astfel, după observaţiile lui K a r p a t y [2], de care s-a ţinut seamă şi în această lucrare, trebuie examinată în prealabil şi eventualitatea unor izomerizări în mediul acid existent, posibile în două cazuri:

a) posibilitatea izomerizării *cis*-β-clorstirenului în diastereomer *trans* a fost observată [1, 2] în proporţii neglijabile (1%); procedînd la încălzirea în prezenţa acidului sulfuric (50% g/g) a unor amestecuri echimolare de diastereomeri, variaţia de compoziţie a fost de circa 2% (% G.C.); reflectînd o modificare structurală neglijabilă, ipoteza a fost abandonată;

b) posibilitatea izomerizării produselor de reacţie (±)*cis*-1,3-dioxan în (±)-*trans*-1,3-dioxan a fost investigată în condiţii similare reacţiei Prins, dar în absenţa formaldehidei. Rezultatele sînt date în tabelul 4.

Apare evident că izomerizarea produselor de reacţie este un proces foarte lent în comparaţie

Tabelul 4

IZOMERIZAREA (±)*cis*-5-CLOR-4-FENIL-1,3-DIOXANULUI ÎN (±)-*trans*-5-CLOR-4-FENIL-1,3—DIOXAN

Durata, h	0	5,5	11,5	16	20	30	35
Dioxan *cis*, % G. C.	84	65	51	44	34	25	18
Dioxan *trans*, % G. C.	16	35	47	56	66	75	82

Condiţii: H_2SO_4 sol. apoasă 50% g/g; raport molar H_2SO_4: *cis*-dioxan = 3,5:1.

cu reacţia Prins ca atare (la o concentraţie de 50% H_2SO_4, reacţia de adiţie Prins durează mai puţin de o oră). Cu toate acestea, contribuţia izomerizării poate fi evidenţiată chiar în cursul reacţiei Prins (tabelul 5).

Tabelul 5

IZOMERIZAREA (±)*cis*-5-CLOR-4-FENIL-1,3-DIOXANULUI ÎN (±)*trans*-5-CLOR-4-FENIL-1,3-DIOXAN

Durata, h	0	1,5	3	4,5	6
Dioxan *cis*, % G. C	0	33	37	25	18
Dioxan *trans*, % G. C.	0	54	57	75	82
β-clorstiren, % G. C.	100	13	6	0	0

Din datele prezentate, se constată clar că, după consumarea β-clorstirenului, procesul continuă prin izomerizarea lentă a produselor de reacţie; similar, în condiţiile reacţiei Prins, K a r p a t y şi colaboratorii [2] au evidenţiat o izomerizare de 2—15% în decurs de 10—12 h, în prezenţa acidului sulfuric de concentraţie 55—60%, lucrîndu-se în condiţiile reacţiei Prins.

În concluzie, scăderea stereospecificităţii reacţiei se explică prin particularităţile intrinseci ale reacţiei Prins; trebuie remarcat faptul că, dintre cele două etape distincte ale reacţiei (adiţie urmată de ciclizare), în cea dintîi se stabilesc configuraţiile produselor de reacţie, odată cu formarea în sistem a diolilor intermediari, existînd apoi corespundenţa evidentă: diol eritro → dioxan *trans*; diol treo → dioxan *cis* (fig. 3):

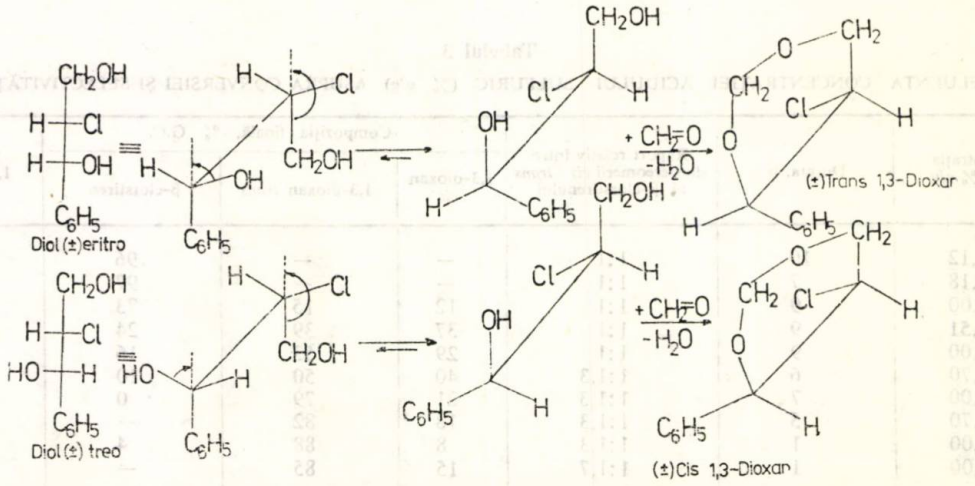


Fig. 3. Corelaţii conformaţionale privind obţinerea 1,3-dioxanilor în cursul reacţiei Prins.

De aceea, după părerea autorilor citaţi, determinantă, în cazul reacţiei Prins, este adiţia speciei electrofile (formaldehida protonată), în urma căreia se stabileşte univoc configuraţia diolilor intermediari. Faţă de agentul electrofil, ambii diastereomeri ai β-clorstirenului (şi, în general, ai β-halogenstirenilor) sînt la fel de reactivi [2].

În legătură cu posibilitatea de a se stabili relaţiile între configuraţia substratului β-halogenstirenic şi cea a diolilor intermediari, în literatură se menţionează un număr restrîns de autori. T e r a d a [3], I s a g u l y a n t s [4] şi alţii au descris sintezele lor avînd la dispoziţie diastereomerii β-bromstirenului, dar nu au precizat decît aspecte cantitative. B e r n a r d i n i [5] şi K a r p a t y [2] conchid, cel puţin în cazul β-bromstirenului, că o adiţie stereospecifică ar presupune obţinerea de diol eritro din substrat configurat *cis*, respectiv diol treo din substrat configurat *trans* (fig. 4), ceea ce corespunde unei adiţii anti, considerată normală de către ambii autori.

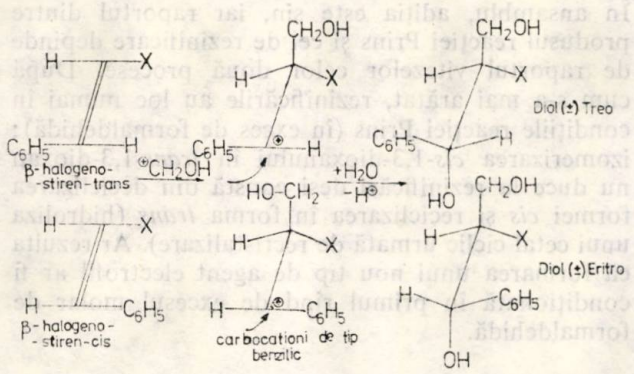


Fig. 4. Corelaţii configuraţionale ale adiţiei anti în cazul reacţiei Prins.

Semnalările lor experimentale sînt în concordanţă cu datele din tabelul 3, potrivit cărora, odată cu creşterea concentraţiei de acid scade stereospecificitatea adiţiei, obţinîndu-se diolul configurat eritro din ambii diastereomeri ai substratului.

În cazul β-bromstirenilor, Karpaty propune modelul din figura 5.

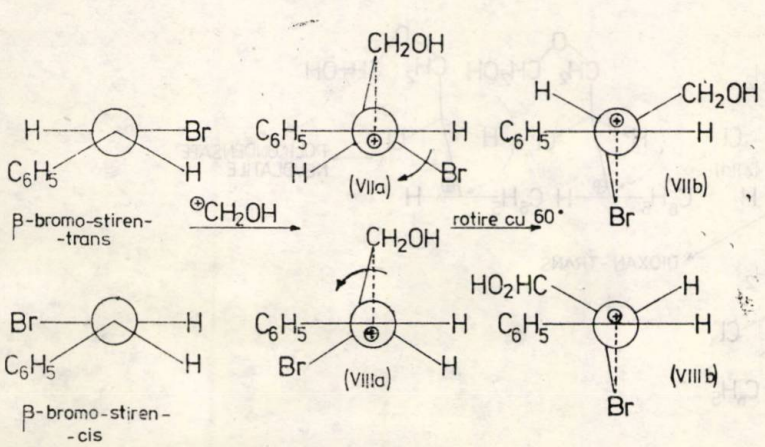


Fig. 5. Model configuraţional al reacţiei Prins în cazul β-bromstirenilor.

După cum se observă, se presupune ca intermediar un ion cu punte, în care, după atacul electrofil, se află inclus reactantul. Din *trans*-β-bromstiren se formează (VII a), care se izomerizează în (VII b) prin includerea în punte a atomului de brom, mai polarizabil şi de dimensiuni superioare; izomerizarea prin rotire cu 60° nu întîmpină nici un obstacol steric şi oferă posibilitatea formării unui ion cu punte mai stabil. Asupra lui (VIIb), însă, cel de-al doilea atac se va desfăşura SIN (*cis* faţă de primul fragment), rezultînd diolul (±) eritro, precursor al dioxanului *trans*. Din figura 5 rezultă că o izomerizare de acest tip nu este posibilă în cazul lui (VIIIa) provenit din *cis*-bromstiren, deoarece substituenţii cei mai voluminoşi ar trece printr-o conformaţie eclipsată. Rezultă că al doilea atac va avea loc asupra speciei (VIIIa) şi nu (VIIIb), corespunzător unei adiţii anti (*trans* faţă de primul fragment). Rezultă că β-bromstirenii ar reacţiona stereoselectiv, tipul adiţiei fiind în funcţie directă de configuraţia substratului.

În cazul β-clorstirenilor (tabelele 1 şi 2), deşi comportarea lor de ansamblu este similară, adoptarea unui model ca cel din figura 5 întîmpină rezerve serioase. Pe de o parte, volumul şi polarizabilitatea mai reduse în cazul clorului, corelate cu caracterul său mai electronegativ, ar sugera că un eventual echilibru între un ion ciclic şi un carbocation benzilic stabilizat prin rezonanţă (fig. 6) ar fi practic complet deplasat în favoarea acestuia din urmă. Pe de altă parte, dintr-un model ca cel din figura 6 nu se poate sugera ponderea reacţiilor secundare intermoleculare nesemnalate însă de ceilalţi autori.

Conform reprezentărilor din figura 6, atacul electrofil asupra β-clorstirenilor conduce la formarea carbocationilor benzilici deschişi (IXa) şi (IXb). Dintre aceştia, (IXb) se poate izomeriza trecînd în (IXa) prin rotirea cu 180° a unuia dintre atomii de carbon sau, în conformitate cu ipoteza ca substituenţii voluminoşi să adopte poziţii cît mai depărtate (clorul şi inelul aromatic). Intermediarul cationic unic devine (IXa), care suferă al doilea atac SIN pentru a trece în diolul eritro (XIb), precursor al dioxanului *trans*, majoritar. Este însă logic să se admită, de asemenea, ca cei doi carbocationi benzilici să manifeste aceeaşi preferinţă faţă de cel de-al doilea atac, nucleofil, asupra carbonului din poziţia α; în concordanţă cu datele experimentale este şi adiţia ANTI la β-clorstiren *cis* prin intermediul lui (IXb) neizomerizat şi adiţia SIN la β-clorstiren *trans* prin intermediul lui (IXa). În concluzie, adiţia SIN direct din (IXa) sau din (IXb) după izomerizare ar putea explica creşterea selectivităţii în dioxan *trans*, dar nu apare clar motivul pentru care adiţia SIN ar fi preferată.

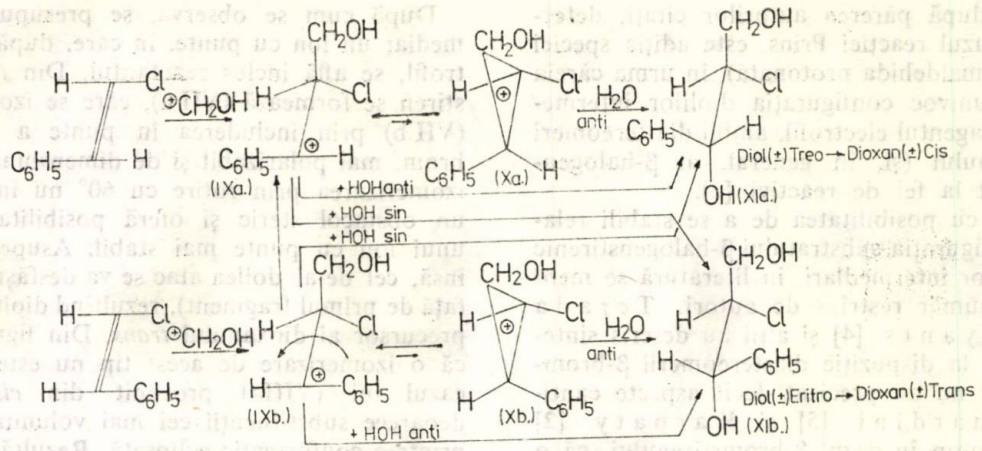


Fig. 6. Model configurațional privind posibilități de desfășurare a reacției Prins în cazul β-clorstirenilor.

Din cele arătate pînă aici, se deduce că pentru cazul β-clorstirenilor similitudinile cu β-bromstirenii par a se limita numai la natura sterică a produselor de reacție în funcție de factorii deja examinați. O imagine globală a comportării β-clorstirenilor în condițiile reacției Prins nu poate trece cu vederea și faptul, la fel de evident, al formării produselor de reacție intermoleculară; în plus, reacția Prins aplicată asupra β-clorstirenilor are cel mai înalt grad de selectivitate la valori ale concentrației de catalizator la care ponderea reacțiilor secundare este mult mai mare (în termeni cantitativi) față de procesul studiat. Apare necesar să se admită că reacțiile considerate pînă acum ca secundare și, eventual, consecutive reacției Prins (de exemplu cetalizarea diolilor intermediari în exces de formaldehidă) sînt, în realitate, procese paralele.

La concentrațiile relativ ridicate de acid sulfuric s-ar putea admite și formarea altei specii electrofile de forma:

$$CH_2=O \xrightarrow{H^{\oplus}} {}^{\oplus}CH_2-OH \xrightarrow{CH_2=O} \longrightarrow {}^{\oplus}CH_2-O-CH_2-OH$$

În continuare, interacțiunea dintre substrat și acest agent electrofil poate fi urmărită în figura 7. Conform acestui model, diolii formulați pînă acum nu sînt considerați intermediari. Carbocationii de tip benzilic (XIIa) și (XIIb) pot cicliza direct la dioxanul majoritar, *trans*, în condițiile în care (XIIb) suferă o izomerizare admisă și anterior. În ansamblu, adiția este sin, iar raportul dintre produsul reacției Prins și cel de rezinificare depinde de raportul vitezelor celor două procese. După cum s-a mai arătat, rezinificările au loc numai în condițiile reacției Prins (în exces de formaldehidă); izomerizarea *cis*-1,3-dioxanului în *trans*-1,3-dioxan nu duce la rezinificări deși constă din deciclizarea formei *cis* și reciclizarea în forma *trans* (hidroliza unui cetal ciclic urmată de recristalizare). Ar rezulta că formarea unui nou tip de agent electrofil ar fi condiționată în primul rînd de excesul molar de formaldehidă.

Concluzii

S-a investigat comportarea din punct de vedere cantitativ și calitativ a β-clorstirenilor în condițiile reacției Prins. Aceasta este similară β-bromstirenilor, fiind caracterizată de o creștere a stereoselectivității în (±)-*trans*-5-clor-4-fenil-dioxan, paralel cu creșterea concentrației de catalizator. Concomitent, se diminuează randamentele prin amplificarea ponderii unor reacții intermoleculare, care au loc pe un domeniu larg de concentrații de acid

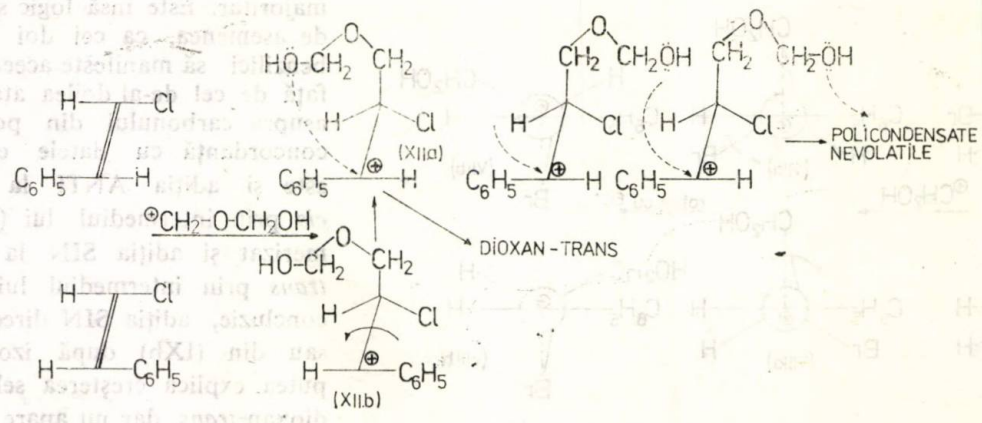


Fig. 7.

sulfuric (35—50% şi peste) însoţind procesul urmărit (adiţie-ciclizare).

Un model configuraţional satisfăcător, care să descrie comportarea β-clorstirenilor, presupune admiterea existenţei ca intermediari fundamentali a unor carbocationi benzilici deschişi, cu posibilităţi de izomerizare, şi a unei adiţii de tip SIN în marea majoritate a cazurilor.

În ceea ce priveşte eventualitatea includerii reacţiei Prins într-o eventuală sinteză a cloramfenicolului, se observă că precursorul formei D(-)treo a acestuia îl constituie diolul treo, care prin ciclizare duce la dioxanul configurat *cis*; acesta nu este niciodată produs de reacţie majoritar; mai mult, la conversii mai ridicate, stereoselectivitatea procesului în ansamblu constă în obţinerea de dioxan configurat în *trans*.

Bibliografie

1. KARPATY, M., DAVIDSON, M., HELLIN, M. şi COUSSEMENT, F., Bull. Soc. Chim. Franc. 5, 1971, p. 1 731.
2. KARPATY, M., DAVIDSON, M., HELLIN, M. şi COUSSEMENT, F., Bull. Soc. Chim. Franc. 5, 1971, p. 1 756.
3. TERADA, A., Nippon Kagaku Zasshi 77, 1265-7, 1956; C.A. 53, 5185b
4. ISAGULYANTS, V. I. şi MELIKYAN, V. R., Hung Nguyen Manh., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 46, nr. 8, 1973, p. 1 864; C.A. 80, 60242s.
5. BERNARDINI, L. şi LEONE, A., Tetrahedron Letters, nr. 10, 1964, p. 499; C.A. 60, 13239g.
6. CHI-YI HSING, CHIEN-HUAN TAI şi LIAN-CHY HSUEH, Hua Hsüeh Hsüeh Pao 23, 1957, p. 19; C.A. 52, 12870g.
7. ZEE, S. H., Hua Hsüeh Hsüeh Pao 42, nr. 3, 1984, p. 90; (Ch.) C.A. 103, 123114t.
8. BATTEUR, M. J. M. A. J; Brevet Franţa 1290352.
9. IMANGAZIEVA, G. K., GUBDRAKIPOV, V. Z., LYUBMAN, N. YA, SHOSTAK, F. T. şi DZHAMALETDINOVA, M. K., Izv. Akad. Nauk. Kaz. S.S.R. Khim Nauk 14, nr. 3, 1964, p. 82; C.A. 62, 5386c.
10. VASILIONI, V., DĂRĂBANŢU, M., FEY, L. şi FODOR, C., Comunicare la cea de-a XII-a Sesiune de comunicări ştiinţifice, Rm. Vîlcea, 1986.

Intrat în redacţie: 3.VIII.1988

recenzii

F. CUIBAN şi A.-X. LUPEA. **Studiul structurii şi sinteza peptidelor.** Ed. Academiei R.S.R., 1989, 285 pag.

Biochimia, socotită ca o disciplină de graniţă accesibilă numai biologiilor, deşi a fost neglijată mult timp, în ultimii ani a căpătat un contur precis, ceea ce o plasează astăzi în avangarda chimiei şi tehnologiei chimice. Biochimia, respectiv biotehnologia, domină tot mai mult chimia şi industria chimică prin metodele de investigare şi de obţinere a unor produse chimice de mare importanţă, care nu se pot realiza prin metodele convenţionale.

Lucrarea, cu titlul de mai sus, prezintă aspectele cele mai importante din domeniul peptidelor, ca etapă obligatorie în dezvoltarea studiului chimiei proteinelor, una dintre cele mai importante clase de biopolimeri, care intră în alcătuirea materiei vii. Studiul protidelor, respectiv al proteinelor, este cel mai fascinant al chimiei, strădania multor cercetători fiind răsplătită cu acordarea a numeroase premii Nobel. Aceste studii au implicaţii în chimie, fizică, biologie, medicină şi agricultură.

Lucrarea este structurată în opt capitole.

În primul capitol, introductiv, se prezintă constituţia, structura, reactivitatea, clasificarea şi reprezentarea structurii peptidelor şi proteinelor, cît şi modificările fiziologice ale lanţurilor polipeptidice sub influenţa enzimelor şi metodele generale de analiză pentru peptide şi proteine.

În capitolul al doilea, se descriu metodele de separare şi de purificare a peptidelor, prezentîndu-se, pe rînd, metodele pentru verificarea peptidelor naturale şi de sinteză prin metode de analiză modernă: optice, cromatografice (pe hîrtie, în strat subţire, pe coloană, de gaze), distribuţia în contracurent, electroforeză, focalizare izoelectrică şi izotahoforeză.

Capitolul al treilea abordează metodele de studiu al structurii peptidelor, criteriu important în caracterizarea acestora, de exemplu analiza compoziţiei în aminoacizi a peptidelor, a legăturilor S—S, scindarea catenei polipeptidice, determinarea aminoacidului N-terminal şi a aminoacidului C-terminal, metode spectroscopice şi chiroptice.

În capitolul al patrulea se trec în revistă metodele de sinteză a peptidelor, de protejare temporară a funcţiunilor ce nu participă la formarea legăturii peptidice (amino şi carboxil) şi scindarea grupelor protectoare, cu atenţie specială asupra racemizării. Tot la acest capitol sînt amintite primele încercări de sinteză a peptidelor de către Emil Fischer, de la începutul acestui secol.

În capitolul al cincilea se analizează formarea legăturii peptidice. Sînt descrise metodele de sinteză a peptidelor, prin transformarea funcţiunii carboxil, prin activarea funcţiunii amino, din aminoacizi şi alte componente, metode care s-au dezvoltat, mai ales după anul 1954, cînd s-a realizat, pentru prima dată, sinteza unei peptide biologic active, oxitocina, de către du Vigneaud.

Cel de-al şaselea capitol se ocupă pe larg de sinteza peptidelor pe suport polimeric în fază solidă, respectiv sinteza pe suport polimeric în fază lichidă, care înlătură inconvenientele legate de separarea şi purificarea peptidelor intermediare pe parcursul sintezei, prin metoda „pas cu pas" sau prin „condensare de fragmente". Sinteza peptidelor pe suport polimeric a fost realizată şi descrisă prima dată în anul 1962 de către R. B. Merrifield, care a fost laureat cu premiul Nobel pentru chimie pentru realizarea acestei sinteze.

Cel de-al şaptele capitol este dedicat racemizării în sinteza de peptide. Se cunoaşte că toţi alfa-aminoacizii, cu excepţia glicinei, au un centru de asimetrie şi, deci, sînt optic activi.

În ultimul capitol, al optulea, se dau unele date succinte asupra cîtorva grupe de substanţe naturale cu structură peptidică cu activitate biologică cum sînt antibioticele şi depsipeptidicele, hormonii polipeptidici, peptidele analgezice, neuropeptidele şi peptidele cu acţiune toxică.

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică bibliografia care a stat la baza lucrării, citîndu-se şi publicaţiile cercetătorilor din ţara noastră. La primul capitol se prezintă şi o bibliografie generală, care trimite cititorul la unele lucrări recente, unde poate găsi informaţii suplimentare utile.

Lucrarea, prin subiectul tratat, se adresează unui cerc larg de specialişti care activează în sectoarele de învăţămînt, cercetare şi producţie din chimie, biochimie şi biotehnologie, farmacie, biologie, chimie alimentară şi alte activităţi adiacente, putînd fi utilă şi studenţilor de la facultăţile de specialitate.

C. A. COCIAŞU

MARIA GAVRILESCU
ION MIU
RODICA ROMAN
ELENA BUGIU

Cercetări privind comportarea unor agenți antispumanți în biosinteza penicilinei

C.Z.: 615.779.932:66.066.8

În vederea înlocuirii uleiului vegetal, care exercită influențe nefavorabile asupra biosintezei penicilinei la nivel industrial, s-a testat efectul antispumant al unor agenți chimici indigeni și din import. Emulsia siliconică românească EA-20 poate înlocui cu succes uleiul de floarea-soarelui și produsul de import NADAR AF-25 dacă i se modifică proprietățile de termostabilitate. Sonitul, agent antispumant rezultat prin hidrogenarea uleiurilor vegetale, este recomandat ca cel mai eficient înlocuitor al uleiului vegetal.

With a view to replace the vegetal oil which hinders the industrial biosythesis of the penicillin, the defoaming effect of several indigeneous and imported chemical agents has been tested. The Romanian EA-20 silicone emulsion may successfully replace the sunflower oil and the imported NADAR AF-25 provided that its thermostable properties are modified. The Sonit, a defoaming agent obtained by the hydrogenation of vegetable oils, is the most efficient substitute for vegetable oil.

С целью замены растительного масла, оказывающего неблагоприятное влияние на биосинтез пенициллина в промышленном масштабе, был испытан противовспенивающий эффект некоторых отечественных и импортных химических средств. Румынская силиконная эмульсия EA-20 может заменить с успехом подсолнечное масло и импортный продукт NADAR AF-25 если изменить её термоустойчивость. В качестве самого эффективного заменителя растительного масла рекомендуется Сонит, противовспенивающее средство, получаемое путём гидрогенизации растительных масел.

Ca rezultat al trecerii aerului prin majoritatea lichidelor de biosinteză a antibioticelor, în special prin cele care conțin materiale complexe ca de exemplu: extract de porumb, făină de soia, amidon, se produce spumarea acestora. Principala cauză a spumării o constituie prezența amestecului proteine—aer și acest proces se amplifică prin liza unor celule.

Limitarea spumării, prin reducerea vitezei de curgere a aerului sau a intensității agitării, are ca rezultat scăderi marcante ale productivității. O altă posibilitate, este reducerea volumului efectiv de lucru, care afectează, însă, indicele de productivitate.

Pentru combaterea spumării, în procesele de biosinteză se folosesc în mod curent agenți antispumanți ca: uleiuri vegetale, grăsime de cașalot [1], grăsime de porc, propilenglicol, emulsii siliconice etc.

În industrie se mai utilizează, în același scop, dispozitive centrifugale cu vibrații ultrasonice, spărgătoare de spumă aerodinamice [2], dar totuși, în multe din aceste cazuri, utilizarea antispumanților chimici nu a putut fi exclusă [3].

Este general cunoscut faptul că utilizarea antispumanților trebuie să fie cît mai mult evitată din motive economice și datorită posibilității de interferență cu procesul de biosinteză. De asemenea, utilizarea lor excesivă poate duce la dificultăți de separare a produselor de biosinteză.

Pentru a fi utilizat în procesul de biosinteză, un antispumant trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să se disperseze rapid și să spargă spuma; să fie activ în concentrații reduse; să aibă efect prelungit; să nu fie toxic pentru microorganisme, om și animale; să nu îngreuneze procesul de izolare—purificare a antibioticului; să nu fie periculos la manipulare; să fie ieftin; să nu afecteze transferul oxigenului; să fie termostabil la sterilizare.

Cercetări anterioare [4, 5] au pus în evidență faptul că uleiul vegetal, de proveniență indigenă, folosit în mod obișnuit ca antispumant și sursă de lipide, manifestă efecte nefavorabile asupra dezvoltării biomasei și biosintezei de antibiotic.

Ing. MARIA GAVRILESCU, dr. biolog. ION MIU, ing. RODICA ROMAN și biolog ELENA BUGIU, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute în urma testării efectului antispumant al unor agenți chimici indigeni și din import și influența lor asupra biosintezei penicilinei la nivel de laborator.

Partea experimentală

Experiențele s-au desfășurat în vase cilindrice din sticlă cu înălțimea de 280 mm și diametrul de 130 mm. În vas s-a introdus un volum de 0,5 l amestec de extract de porumb 5% și melasă de sfeclă 20% și s-a provocat spumarea prin barbotare de aer și agitare cu 100 rot./min. Antispumantul s-a adăugat cînd nivelul spumei a atins înălțimea de 22 mm și s-a urmărit variația nivelului spumei (h) în timp (t).

A fost testat efectul antispumant al următorilor agenți: ulei de floarea soarelui; emulsii siliconice preparate de Institutul „Petru Poni" din Iași; propilenglicol; ulei siliconic; NADAR, agenți produși de firma Chimica Milano.

Experimentele de biosinteză a penicilinei s-au efectuat la nivel de laborator pe flacoane agitate. Tulpina producătoare a fost *Penicillium chrysogenum* P-780, care s-a cultivat pe un mediu nutritiv bazat pe lactoză, extract de porumb și săruri minerale. Incubarea s-a făcut la 25°C pe agitator rotativ cu turația de 250 rot./min.

Determinarea biomasei și a concentrației de penicilină s-a efectuat, după tehnicile uzuale, la Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași.

Rezultate și discuții

Analizînd rezultatele prezentate în tabelul 1, se constată că emulsiile siliconice indigene, inclusiv produsul EA-20, au efecte antispumante superioare uleiului de floarea soarelui, la concentrații de 0,2 g/l.

Concentrația optimă pentru emulsia EA-20 este de 0,4 g/l. Același lucru se poate spune și despre produsele ES-146-9 și ES-146-10. Produsele ES-146--11 și ES-146-13 sînt mai puțin active. Propilenglicolul și uleiul siliconic au un efect antispumant neînsemnat. Produsul de import, NADAR AF-25, manifestă un efect antispumant foarte rapid la concentrații de peste 0,1 g/l. După sterilizarea termică, produsul NADAR AF-25 își modifică foarte puțin proprietățile antispumante, în schimb emulsia EA-20 experimentată pe o șarjă industrială de penicilină, după sterilizare termică își pierde efectul antispumant aproape în totalitate.

Studiul influenței antispumanților, adăugați în mediul de biosinteză în concentrațiile optime, asupra biosintezei penicilinei la nivel de laborator, a pus în evidență faptul că uleiul vegetal manifestă un oarecare efect stimulator în concentrație de 0,5 g%, dar și faptul că produsele NADAR AF-25, NADAR AF-26 și EA-20 nu au efecte nefavorabile, după cum reiese din tabelul 2.

Dacă antispumanții sînt introduși în concentrații anormale (mari), se constată că și la concentrații de 1%, emulsia de import NADAR AF-25 și emulsia indigenă EA-20 nu manifestă efecte toxice asupra producătorului de penicilină (tabelul 3).

Tabelul 1

EFECTUL ANTISPUMANT AL UNOR AGENȚI CHIMICI INDIGENI ȘI DIN IMPORT

Antispumant	Concentrație	Evoluția nivelului spumei h (cm) în timp t (min)								
Ulei de floarea-soarelui	1 ml/l	h	22	3		3				
		t	0	4		40				
EA-20 ca atare	0,4 g/l	h	22	1,30		0				
		t	0	0		40				
EA-20 diluat la 50%	2 ml/l	h	22	0		0				
		t	0	0,25		40				
	1,2 ml/l	h	22	0		5				
		t	0	0,42		40				
EA-20 diluat la 20%	1 ml/l	h	22	0		8				
		t	0	4,25		40				
	2 ml/l	h	22	0		2				
		t	0	1,17		40				
EA-20 diluat la 12%	3,2 ml/l	h	22	0		2				
		t	0	1,33		40				
	1 ml/l	h	22	4	12	16	20			
		t	0	3	8	10	14			
EA-20 diluat la 9%	6,7 ml/l	h	22	0		2,5				
		t	0	0,5		40				
	4,5 ml/l	h	22	18	0	2				
		t	0	0,08	1	40				
ES-146-10	0,4 g/l	h	22	16	12	2	10			
		t	0	2,17	2,25	10	40			
	1 g/l	h	22	16	6	2	3	6		
		t	0	0,5	1	7	10	40		
ES-146-11	0,4 g/l	h	22	16	11	5	8	11	22	
		t	0	0,5	1	1,5	3	10	20	
ES-146-13	0,8 g/l	h	22	20	18	19	20			
		t	0	0,5	1,33	2	10			
ES-146-9	0,4 g/l	h	22	0	1		5			
		t	0	1	9		40			
Ulei siliconic	1 ml/l	h	22	21	21	20	21	22		
		t	0	1	5	10	20	40		
Propil-englicol	4 ml/l	h	22	20	18	19	20			
		t	0	0,5	1,33	2	10			
NADAR — AF-25 ca atare	0,4 g/l	h	22	1,5		1,5	2			
		t	0	0,33		5	30			
NADAR AF-25 diluat la 10%	1 ml/l	h	22	4	1,5	1	6	9		
		t	0	1	1,5	5	10	30		
	2 ml/l	h	22	9	3	1	3	7		
		t	0	0,25	0,5	5	10	30		
	4 ml/l	h	22	1,5	1		1			
		t	0	0,25	5		30			
	10 ml/l	h	22	14	1	2	2			
		t	0	0,25	0,5	5	30			

Tabelul 1
continuare

NADAR AF-26 sterilizat la 130°C şi diluat la 33%	0,6 ml/l	h	22	13	7	4	22		
		t	0	0,08	0,33	0,42	17		
	0,8 ml/l	h	22	2	7		22		
		t	0	0,33	15		60		
	1,8 ml/l	h	22	2	2,5	3	5		
		t	0	0,25	15	17	30		
	1,2 ml/l	h	22	1	3	7			
		t	0	0,3	25	60			
NADAR AF-26 ca stare	1 g/l	h	22	1,5		3			
		t	0	0,083		30			
	0,2 g/l	h	22	1	0	2			
		t	0	0,083	10	30			
	0,05 g/l	h	22	0		3			
		t	0	0,5		30			
NADAR AF-26 diluat la 1%	2 ml/l	h	22	0	8	8			
		t	0	0,33	8	8			
	1 ml/l	h	22	1,5	0,5	2	14	19	
		t	0	0,42	0,5	8	25	35	
	5 ml/l	h	22	0		2			
		t	0	0,5		30			
NADAR — DW-47 ca atare	0,1 ml/l	h	22	10	0	8			
		t	0	0,17	0,42	30			
	0,2 ml/l	h	22	10	0	5,5			
		t	0	0,25	1,25	30			
	0,4 ml/l	h	22	10	0	6			
		t	0	0,08	0,16	30			
	0,8 ml/l	h	22	9	0	5,5			
		t	0	0,08	0,16	30			

Tabelul 2

BIOSINTEZA PENICILINEI LA NIVEL DE LABORATOR PE MEDII CU DIFERIŢI AGENŢI ANTISPUMANŢI

Antispumant	Concentraţie, g%	Concentraţie medie finală de penicilină, %
Martor	—	100,00
Ulei vegetal	0,5	104,50
NADAR — 25	0,1	100,75
NADAR — 26	0,1	99,25
NADAR — 47	0,1	56,82
EA — 20	0,4	100,00

Testarea influenţei unor antispumanţi asupra biosintezei penicilinei la nivel de laborator s-a extins şi asupra altor agenţi, cunoscuţi, deja, ca antispumanţi în industria de biosinteză a antibioticelor în intenţia de a găsi alţi înlocuitori indigeni ai uleiului vegetal: aligal, untură de porc, sonit, ulei de rapiţă.

Tabelul 3

BIOSINTEZA PENICILINEI LA NIVEL DE LABORATOR ÎN CONDIŢIILE UNOR CONCENTRAŢII ANORMALE DE ANTISPUMANŢI

Antispumant	Concentraţie, g%	Concentraţie medie finală de penicilină, %
Martor	—	100
Ulei vegetal	0,5	92,74
NADAR — 25	1,0	97,65
NADAR — 26	1,0	58,06
NADAR — 47	1,0	54,03
EA — 20	1,0	96,78

După cum se vede din tabelul 4, aligalul are un efect uşor stimulator asupra dezvoltării biomasei şi a sintezei de antibiotic, la concentraţii de pînă la 1%, însă efectele sînt total nefavorabile la concentraţii mai mari de 1,5%.

În comparaţie cu uleiul vegetal, aligalul este tolerat în concentraţii de două ori mai mari.

Tabelul 4

BIOSINTEZA PENICILINEI PE MEDIU CU ALIGAL CA ANTISPUMANT

Concentraţie de lucru, g%	Biomasă finală, %	Concentraţie medie finală de penicilină, %
0	32	100,00
0,5	40	107,15
1,0	44	104,76
1,5	40	95,24
2,0	32	63,49
2,5	24	27,78
3,0	20	17,46

Untura de porc utilizată ca antispumant, la concentraţii de 0,5 g%, manifestă un efect favorabil, care dispare la concentraţii mai mari de 0,5 g% (tabelul 5).

Tabelul 5

BIOSINTEZA PENICILINEI PE MEDIU CU UNTURĂ DE PORC CA ANTISPUMANT

Concentraţie de lucru, g%	Biomasă finală, %	Concentraţie medie finală de penicilină, %
0	30	100,00
0,5	36	114,95
1,0	30	81,31
1,5	27	71,96
2,0	22	28,04
2,5	18	22,43
3,0	18	18,69

De subliniat că biomasa se diminuează în mod corespunzător şi este foarte posibil, ca acest fapt să se datoreze efectelor provocate de grăsime asupra transferului oxigenului la interfaţa lichid—celule. Avînd în vedere temperatura de biosinteză a penicilinei şi punctul de topire a grăsimii de porc, acest

antispumant este dificil de utilizat ca atare, fiind utilizabil numai sub formă de lard oil.

Sonitul, agent antispumant rezultat prin hidrogenarea uleiurilor vegetale, nu influenţează negativ dezvoltarea biomasei şi biosinteza de antibiotic, ci, dimpotrivă, le stimulează chiar la concentraţii de 3% (tabelul 6). Dintre antispumanţii cunoscuţi, sonitul rezultă a fi cel mai eficient pentru aplicarea industrială la biosinteza penicilinei.

Tabelul 6

BIOSINTEZA PENICILINEI PE MEDIU CU SONIT CA ANTISPUMANT

Concentraţie de lucru, g%	Biomasă finală, %	Concentraţie medie finală de antibiotic, %
0	28	100,00
1,5	32	107,89
1,0	33	114,04
1,5	32	105,26
2,0	29	107,02
2,5	30	107,89
3,0	34	110,53

În ideea realizării unei intoxicări a culturii cu sonit, s-au introdus iniţial 2 g% şi apoi, după 72 ore de cultivare, încă 2 g% sonit. Chiar şi în această situaţie, sonitul nu a avut efecte drastice asupra biosintezei (după cum reiese din tabelul 7).

Tabelul 7

BIOSINTEZA PENICILINEI PE MEDII CU CANTITĂŢI EXCESIVE DE SONIT. ADAOS INIŢIAL, 2 g%, ADAOS SUPLIMENTAR LA 72 ORE, 2 g%

Varianta de lucru	Dinamica concentraţiei de antibiotic la adaosul suplimentar de sonit, %						
	24	48	72	96	120	144	168
Martor	3,78	18,92	45,95	55,86	77,47	85,58	100
Probă cu sonit	8,11	18,92	54,05	63,96	81,08	99,08	100

Testarea uleiului de rapiţă duce la concluzia că este total contraindicat, în orice concentraţie, în biosinteza penicilinei. Datele sînt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8

BIOSINTEZA PENICILINEI PE MEDIU CU DIVERSE CANTITĂŢI DE ULEI DE RAPIŢĂ

Concentraţie de lucru, g%	Biomasă finală, %	Concentraţie medie finală de antibiotic, %
0	30	100,00
0,5	31	70,77
1	26	52,30
1,5	25	40,77
2,0	22	25,38
2,5	19	23,85
3	18	24,62

Concluzii

1. S-a testat efectul antispumant al unor agenţi chimici indigeni şi din import.

2. Produsul românesc EA-20 poate înlocui cu succes uleiul de floarea-soarelui şi produsul de import NADAR AF-25, cu condiţia să i se modifice proprietăţile de termostabilitate.

3. La concentraţii relativ mari (1%), emulsia NADAR AF-25 şi emulsia indigenă EA-20 nu manifestă efecte toxice asupra producătorului de penicilină.

4. Dintre antispumanţii indigeni, sonitul nu influenţează negativ dezvoltarea biomasei şi biosinteza antibioticului şi se recomandă ca cel mai eficient înlocuitor al uleiului vegetal.

Bibliografie

1. TICKHONOVA, O. V., LURIE, L. M. şi BARTOSHIEVICH, Yu. E., Antibiotiki i mediţin biotehnologie, 30, nr. 6, 1985, p. 423.
2. BELYANINA, V. F., CHAGIN, B. A., ROMANOVA, T. N., KOCHENOVA, M. M., VANDYSHEVA, T. N. şi YUDAEV, A. P., Antibiotiki, 29, nr. 2, 1984, p. 86.
3. BLACKEBROUGH, N., „Biochemical and Biological Engineering Science", Academic Press, 1, London—New-York, 1967.
4. TIKHONOVA, O. V., ZASLAVSKAYA, P. L., LURIE, L. M. şi BARTOSHIEVICH, Yu. E., Antibiotiki i mediţin biotehnologhia, 31, nr. 7, 1986, p. 514.
5. MIU, I., BUGIU, E. şi MUSTEA A., „Microbiologie Industrială şi Biotehnologie", Lucrările celui de-al VI-lea Simpozion de microbiologie industrială şi biotehnologie, Iaşi, 1988, p. 385.

Intrat în redacţie: 6.IX.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINEREA A ACIDULUI METACRILIC

Brevet R.S.R. nr. 94945

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acidului metacrilic de o concentraţie corespunzătoare utilizării sale directe, fără necesitatea prelucrării ulterioare, prin distilare.

Conform procedeului descris, se introduc acetoncianhidrida, acidul sulfuric şi apa de hidroliză într-un raport volumetric de 1/1/1/; la faza de amidare se foloseşte drept inhibitor al reacţiilor de polimerizare fenotiazina, iar separarea stratului de acid metacrilic de stratul apos, conţinînd sulfat acid de amoniu şi acid sulfuric, se face la temperatura de 37—39°C.

Avantajele procedeului conform invenţiei sînt:
— randament ridicat şi consumuri specifice mici;
— consumuri mici de energie şi utilităţi.

Dosar nr. 124690 Int. Cl.[4]: CO7C57/04
Data înregistrării: 04.09.86 Titular: Institutul de Cercetări
Data publicării: 15.08.88 Produse Auxiliare Organice, Mediaş.

LUMINIŢA SIMOIU
GABRIELA MOCIOACĂ
VICTORIA SĂVESCU
DOINA CIOROIANU

Selectarea critică a datelor de echilibru lichid—vapori izobare pe baza criteriului termodinamic

C.Z.: 541.123.2

Se prezintă un criteriu termodinamic de selectare critică a datelor de echilibru lichid-vapori, obţinute în condiţii izobare, care foloseşte ecuaţa de coexistenţă cu corecţie în fază de vapori dedusă, pornind de la ecuaţia de coexistenţă a fazelor propusă în forma generală de van Ness. Pentru rezolvarea ecuaţiei s-a elaborat un program de calcul în limbaj BASIC pentru care se prezintă schema logică. Algoritmul propus este exemplificat pentru sistemul experimental apă — morfolină.

A thermodynamic criterion of critical selection of the liquid-vapour equilibrium data, obtained under isobar conditions is presented. It uses the coexistance equation with correction in vapour phase deduced from the phase coexistence equation proposed by van Ness. For the solving of this equation a BASIC calculation programme has been developed whose flow chart is presented. The proposed algorithm is exemplified for the experimental water-morpholine system.

Представлен термодинамический критерий для критического отбора равновесных данных жидкость-пар, полученных в изобарических условиях, который использует уравнение сосуществования с коррекцией для паровой фазы, выведенное, исходя из уравнения сосуществования фаз, предложенного в общем виде ван Нессом. Для решения уравнения была разработана программа расчёта на языке BASIC, для которой представлена логическая схема. Даётся пример применения предложенного алгоритма для экспериментальной системы вода-морфолин.

Se prezintă un criteriu termodinamic de selectare a datelor de echilibru lichid—vapori, obţinute în condiţii izobare, care foloseşte ecuaţia de coexistenţă cu corecţie în faza de vapori dedusă din relaţia de coexistenţă a fazelor, propusă în forma generală de van Ness în 1964.

Se propune un algoritm de calcul, exemplificat pentru sistemul izobar apă—morfolină.

În domeniul echilibrelor de fază, în ultimii ani s-a constatat că prin utilizarea criteriilor termodinamice de selectare a datelor experimentale, de tipul celor propuse de van Ness [1] şi a extinderii acestora, au fost reevaluate selecţiile de date experimentale din numeroase seturi publicate (M a c z y n s k i şi colaboratorii [2], G m e h l i n g şi colaboratorii [3]).

Selectarea critică a datelor experimentale, folosind criterii termodinamice, se realizează prin compararea valorilor compoziţiei fazei de vapori, obţinute experimental, cu cele calculate prin integrarea ecuaţiei de coexistenţă a fazelor în echilibru, dedusă în forma generală de L j u n g l i n şi v a n N e s s [4].

În această lucrare, se propune un algoritm de selectare critică a datelor de echilibru izobare, care foloseşte ecuaţia de coexistenţă cu corecţie în fază de vapori şi s-a dedus pornind de la ecuaţia generală de coexistenţă.

Algoritmul prezentat este exemplificat pentru sistemul de date experimentale lichid—vapori, apă—morfolină.

1. Ecuaţia de coexistenţă cu corecţie în faza de vapori

Pentru sisteme izobare, ecuaţia generală de coexistenţă este exprimată prin relaţia:

$$\dot{W}\,\mathrm{d}T = (y_1 - x_1)\,\mathrm{d}\ln\frac{\gamma_1^V}{\gamma_2^V} + \frac{y_1 - x_1}{y_1(1 - y_1)}\,\mathrm{d}y_1 \qquad (1)$$

unde W reprezintă variaţia de entalpie la vaporizarea unui mol de amestec lichid, de compoziţia celui de echilibru, în care concentraţia este x_1 (fracţii molare) şi este exprimată prin relaţia:

$$W = \frac{h^L - x_1\bar{h}^V - x_2\bar{h}_2^V - h^{eV}}{RT^2} \qquad (2)$$

Ing. LUMINIŢA SIMOIU, ing. GABRIELA MOCIOACĂ, ing. VICTORIA SĂVESCU şi chim. DOINA CIOROIANU, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice — Craiova.

În domeniul presiunilor moderate, numărătorul relației de definiție a funcției W poate fi exprimat prin entalpia de vaporizare a amestecului, diferența dintre această mărime și valoarea funcției W din relația (2) putînd fi considerată neglijabilă, în calculul compoziției fazei de vapori, în raport cu erorile experimentale:

$$W = \frac{\Delta H^V}{RT^2} = (z'' - z')\frac{\mathrm{d} \ln p}{\mathrm{d}T} \tag{3}$$

Ținînd seama de faptul că, în domeniul presiunilor moderate și joase, factorul de compresibilitate pentru lichide este neglijabil și exprimînd variația presiunilor de saturație în funcție de temperatură cu ajutorul ecuației Antoine, căldura de vaporizare poate fi calculată cu relația:

$$W = \frac{\Delta H^V}{RT^2} = -2{,}303\left[\frac{B_1 X_1}{(c_1 + t)^2} + \frac{B_2 X_2}{(c_2 + t)^2}\right] \tag{4}$$

Pe baza estimării coeficienților de activitate în faza de vapori:

$$\gamma_i^V = \varphi_i / y_i \tag{5}$$

pe baza ecuației virial [4] limitată la primii doi termeni și calculînd al doilea coeficient virial:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \tag{6}$$

iar coeficienții de fugacitate, din relațiile:

$$\ln \varphi_1 = \frac{P}{RT}\left(B_{11} + y_1^2 \cdot \Delta_{12}\right) \tag{7}$$

$$\ln \varphi_2 = \frac{P}{RT}\left(B_{22} + y_2^2 \cdot \Delta_{12}\right) \tag{8}$$

rezultă:

$$\ln \frac{\gamma_1^V}{\gamma_2^V} = \frac{\Delta_{12} P}{RT}(1 - 2y_1) \tag{9}$$

unde:

$$\Delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \tag{10}$$

Din relația (1), rezultă prin împărțire la $\mathrm{d}T$:

$$\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}T} = \frac{W y_1 y_2}{y_1 - x_1} - y_1 y_2 \frac{\mathrm{d} \ln \dfrac{\gamma_1^V}{\gamma_2^V}}{\mathrm{d}T} \tag{11}$$

Derivînd relația (8) în raport cu T, se obține:

$$\frac{\mathrm{d} \ln \dfrac{\gamma_1^V}{\gamma_2^V}}{\mathrm{d}T} = (1 - 2y_1)\frac{P}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}\Delta_{12}}{\mathrm{d}T} - \frac{\Delta_{12}}{T}\right) - \frac{2\Delta_{12} \cdot P}{RT} \cdot \frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}T} \tag{12}$$

Din relațiile (11) și (12), se obține expresia ecuației de coexistență cu corecție în fază de vapori:

$$\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}T} = \frac{-2{,}303\left[\dfrac{B_1 x_1}{(C_1 + t)^2} + \dfrac{B_2 x_2}{(C_2 + t)^2}\right] \cdot \dfrac{y_1 y_2}{(y_1 - x_1)} - y_1 y_2 P (y_2 - y_1)\left[\dfrac{\mathrm{d}\Delta_{12}}{\mathrm{d}T} - \dfrac{\Delta_{12}}{T}\right]}{1 - \dfrac{2 y_1 y_2 \cdot \Delta_{12} P}{RT}} \tag{13}$$

Ecuația este de tipul $y = \mathrm{f}(x, y)$ cu condiția $y(x_0) = y_0$ și are două puncte singulare, la $x_1 = 0$ și $x_1 = 1$.

Pentru rezolvarea prin integrare numerică, este necesară cunoașterea limitelor de integrare.

Valorile dy_1/dT pentru concentrațiile extreme necesare inițializării numerice se obțin aplicînd regula lui l'Hospital:

$$\left(\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}T}\right)_{x_1 \to 0} = \left(\frac{\mathrm{d}(W y_1 y_2)/\mathrm{d}T}{\mathrm{d}(y_1 - x_1)/\mathrm{d}T}\right)_{x_1 \to 0} = W + \left(\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}T}\right)_{x_1 \to 0} \tag{14}$$

și:

$$\left(\frac{\mathrm{d}y_1}{\mathrm{d}T}\right)_{x_1 \to 1} = \left(\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}T}\right)_{x_1 \to 1} = W \tag{15}$$

2. Rezolvarea ecuației prin integrare numerică

Pentru rezolvarea ecuației (13) se pot folosi [5] metode cu pași separați — dintre care cea mai eficientă este metoda Runge-Kutta — și metode cu pași legați.

Metoda Runge-Kutta prezintă, însă, dezavantajul că pentru calcularea fiecărei ordonate este necesară evaluarea funcției $\mathrm{f}(x, y)$ pentru mai multe valori ale lui x, ceea ce duce la mărirea timpului de lucru; metodele de tip predictor-corector, deși sînt din acest punct de vedere mult mai avantajoase, prezintă dezavantajul că nu se autopornesc, adică nu pot calcula valorile inițiale pentru pornire.

Pentru a se înlătura această dificultate, utilizînd metoda Runge-Kutta de ordinul patru, s-au determinat valorile aproximative ale soluției ecuației diferențiale (13) în punctele x_0, $x_1 = x_0 + H$, .., $x_n = x_0 + nH$, iar pentru determinarea aproximantei de ordinul $n + 1$ s-au folosit formulele predictor-corector ale lui Adams:

$$y_{n+1}^P = y_n + \frac{H}{24}[55 \cdot y_n - 59 \cdot f_{n-1} + 37 \cdot f_{n-2} - 9 \cdot f_{n-3}] \tag{16}$$

$$y_{n+1}^c = y_n + \frac{H}{24}[9 \cdot f_{n+1} + 19 \cdot f_n - 5 \cdot f_{n-1} + f_{n-2}] \tag{17}$$

Pe baza acestor considerente s-a elaborat un program de calcul în limbaj BASIC pentru integrarea numerică a ecuației de coexistență cu corecție în faza de vapori.

Programul folosește metoda predictor-corector Adams pentru calcularea compoziției fazei de vapori, valorile necesare pentru inițializare fiind obținute prin metoda Runge-Kutta.

Schema logică a programului este prezentată în figura 1.

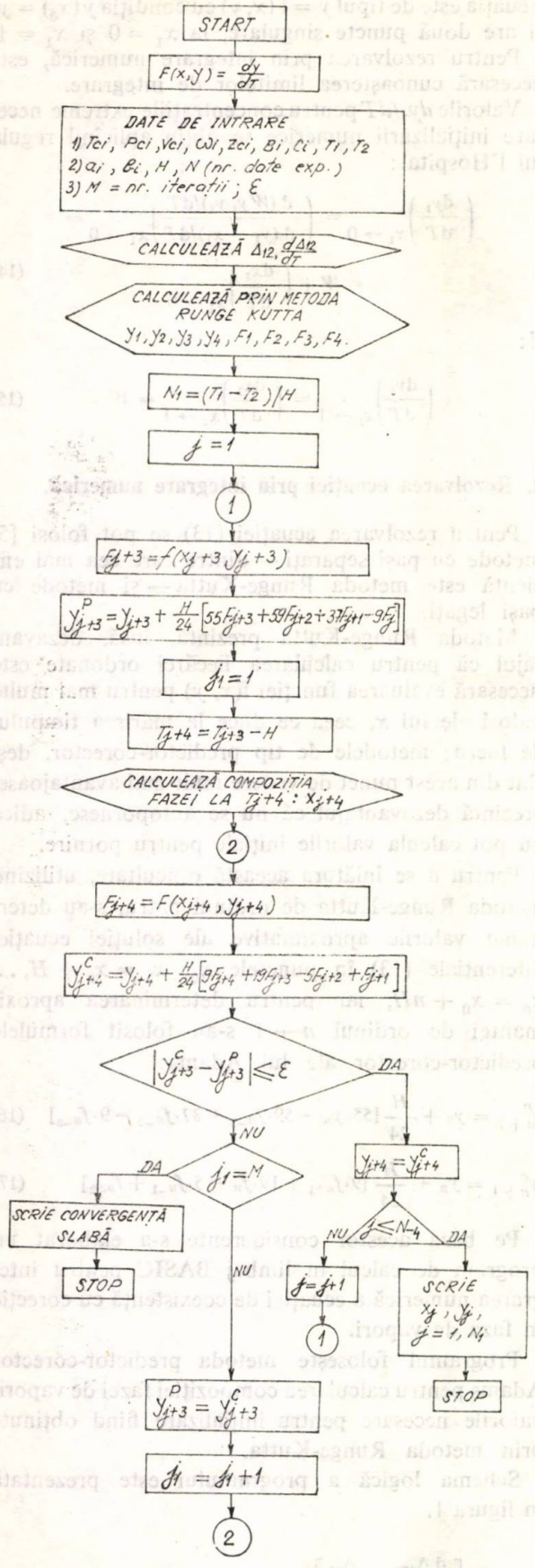


Fig. 1. Schema logică pentru programul de calcul care integrează ecuaţia de coexistenţă cu corecţie în faza de vapori.

3. Evaluarea abaterii de la condiţia consistenţei termodinamice

După calcularea valorilor compoziţiei fazei de vapori se calculează abaterea-standard dintre compoziţiile experimentale (e) şi cele calculate (i), determinîndu-se valoarea:

$$S_y^2(e/i) = (Y_{ej} - Y_{ij})/N \qquad (18)$$

„N" fiind numărul datelor experimentale luate în considerare, iar $S(e/i)$ fiind o măsură a abaterii datelor experimentale de la condiţia consistenţei termodinamice.

Pentru evaluarea semnificaţiei statistice a abaterii $Sy(e/i)$, raportul dintre dispersia $S_y^2(e/i)$ şi dispersia măsurătorilor concentraţiei fazei de vapori σ_y^2 se compară cu valoarea corespunzătoare criteriului Fischer [6].

Dacă este îndeplinită condiţia:

$$\frac{S_y^2(e/i)}{\sigma_y^2} \leq F_{N \cdot N} \qquad (19)$$

abaterea de la condiţia consistenţei termodinamice a compoziţiei fazei de vapori este nesemnificativă.

4. Analiza consistenţei termodinamice în sistemul apă—morfolină

Folosind algoritmul propus s-au studiat, sub aspectul consistenţei termodinamice, datele experimentale obţinute pentru sistemul apă—morfolină [7].

În tabelul 1 sînt prezentate datele experimentale şi cele calculate, prin integrarea ecuaţiei de consistenţă propuse.

Rezultatul integrării a condus la o dispersie $S_y^2(e-i) = 1{,}537 \cdot 10^{-4}$ fracţii molare, corespunzînd unei abateri medii pătratice de $1{,}239 \cdot 10^{-2}$, între compoziţiile experimentale şi cele care rezultă prin integrare, faţă de eroarea experimentală $y = 0{,}015$ fracţii molare.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ŞI CALCULATE PRIN INTEGRAREA NUMERICĂ A ECUAŢIEI DE COEXISTENŢĂ PENTRU SISTEMUL APĂ – MORFOLINĂ

Date experimentale			Valori calculate prin integrare numerică	$Y_e - Y_i$
x_1 fr. molare	y_1 fr. molare	T, K	y_{1i} fr. molare	fr. molare
0,15	0,37	392,65	0,362	0,008
0,28	0,50	388,15	0,497	0,003
0,365	0,59	386,15	0,585	0,005
0,395	0,62	385,15	0,596	0,026
0,520	0,710	382,25	0,692	0,008
0,550	0,725	381,65	0,707	0,018
0,67	0,805	379,35	0,799	0,017
0,78	0,885	377,65	0,873	0,012
0,80	0,89	376,65	0,873	0,011
0,82	0,90	376,15	0,894	0,006
0,85	0,93	375,15	0,926	0,004
0,89	0,94	374,65	0,937	0,003

Ţinînd seama de dispersia respectivă rezultă:

$$S_y^2(e/i)/S_y^2 = 0{,}683 < F_{12,12}$$

pentru cele 12 date experimentale.

Compoziţia fazei de vapori nu este deci afectată de erori sistematice semnificative în raport cu erorile de măsurare la nivelul de 0,015 fracţii molare, ceea ce conduce la concluzia că datele experimentale sînt consistente termodinamic.

5. Concluzii

1. Folosind ecuaţia de coexistenţă propusă în forma generală de van Ness s-a dedus ecuaţia de coexistenţă cu corecţie în fază de vapori, care permite verificarea consistenţei termodinamice a datelor de echilibru lichid—vapori izobare. Prin integrarea numerică a acestei ecuaţii se calculează compoziţia fazei de vapori folosind datele experimentale $T - x$ fără a se folosi coeficienţii de activitate.

Aceasta prezintă un avantaj principal al metodei, faţă de metodele care folosesc coeficienţii de activitate în faza lichidă pentru exprimarea proprietăţilor soluţiilor sub forma generalizată, deoarece generalizarea nu afectează rezultatele experimentale, aşa cum este cazul metodelor în care se introduc ipoteze legate de modelele soluţiilor.

2. Folosind ecuaţia de coexistenţă cu corecţie în faza de vapori, s-a analizat consistenţa termodinamică a datelor experimentale, obţinute pentru sistemul apă—morfolină în condiţii izobare. Pe baza analizei efectuate, datele experimentale studiate pot fi considerate calitativ corespunzătoare pentru a fi folosite la fundamentarea proceselor de separare.

Notaţii

x, y	— concentraţii în faza lichidă şi faza de vapori, fracţii molare
γ	— coeficient de activitate
T	— temperatură absolută, K
h	— entalpie molară
R	— constanta gazelor, J/mol K
ΔH^V	— căldură de vaporizare, cal/mol
P	— presiune, atm
Z	— factori de compresibilitate
$B_i C_i$	— constante din ecuaţia Antoine
φ_i	— coeficient de fugacitate în faza de vapori
B_{ij}	— coeficient virial de ordinul II
Δ_{12}	— funcţie de coeficienţi viriali
a, b	— constante Tsonopoulos

Indici

c	— constante critice
e	— mărimi de exces
i, j	— componente
S	— la saturaţie

Bibliografie

1. LJUNGLIN, J-J., şi VAN NESS, H C., Chem. Eng. Sci., 17, 1962, p. 531.
2. MACZYNSKI, A. şi colaboratorii: Verified Vapor-Liquid Equilibrium Data 1–9, Termodynamical Data for Technology, P.A.N 1979.
3. GMEHLING J, U. OMKEN şi colab.: „Vapor Liquid Equilibrium Data colection", Chemistry Data Series, DECHEMA, 1979–84
4. GOTHARD, F. A., „Echilibre lichid–vapori, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti 1975, p. 38.
5. DODESCU, G. şi TOMA M., „Metode de calcul numeric", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1976, p. 219.
6. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti 1971, p. 50.
7. SAVESCU, V., GURGUI, D., IONESCU, M. şi SIMOIU, L., Echilibre lichid – vapori în sisteme binare conţinînd morfolină, comunicare la Sesiunea ştiinţifică a Centrului de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea, Călimăneşti, 1985.

Intrat in redacţie: 28.X.1988

recenzii

* * * Einführung in die Laboratoriumspraxis. **Introducere practică de laborator**, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986, 296 pag.

În această lucrare se descriu cele mai importante metode de laborator pe care un student la chimie în decursul pregătirii sale le poate aplica singur în orele de laborator. Volumul nu se referă la un domeniu special al chimiei şi, din această cauză, poate răspunde întrebărilor care apar în cursul pregătirii studenţilor. Lucrarea este împărţită în 14 capitole. Spre deosebire de alte manuale de acest gen, cartea începe, în capitolul întîi, cu probleme legate de protecţia muncii şi paza contra incendiilor şi cu măsurile de prim ajutor care se dau în caz de accident în laborator.

Capitolul doi tratează păstrarea, prelevarea de probe, distrugerea şi puritatea chimicalelor.

Capitolul trei prezintă cîteva operaţii simple de prelucrare a sticlei, inclusiv curăţirea ei şi folosirea azbestului.

În capitolul patru, se descrie modul în care se pregăteşte, se conduce şi se evaluează o experienţă de laborator. Strîns legat de partea experimentală din capitolul patru, este modul de evaluare a datelor prezentat, în detaliu, în capitolul cinci.

Capitolul şase tratează problemele teoretice şi practice ale cîntăririlor, începînd cu descrierea pe scurt a balanţelor şi terminînd cu greşelile uzuale care se fac la această operaţie.

Măsurarea volumelor şi utilizarea lor sînt redate în capitolul şapte, pornind de la rolul lor, în obţinerea de soluţii de concentraţie cunoscută şi terminînd cu metodele dinamice de determinare a volumelor de gaz.

În capitolul 8 sînt descrise problemele legate de reglarea şi măsurarea temperaturii, încălzirea şi răcirea probelor chimice.

Lucrul atît la presiuni ridicate, cît şi la presiuni scăzute (vid) fac obiectul celui de al nouălea capitol.

Un scurt capitol, al zecelea, este consacrat metodelor optice de analiză. Sînt redate, astfel, fotometria, refractometria şi polarimetria.

Determinării proprietăţilor electrochimice, le este dedicat capitolul al 11-lea. Sînt prezentate, pe rînd, aparatele electrice de măsură, montajele electrochimice care sînt folosite, precum şi informaţiile ce pot fi obţinute pe această cale.

Un amplu capitol, al doisprezecelea, cuprinde probleme legate de separarea şi purificarea substanţelor, începînd cu metodele cele mai simple de uscare şi terminînd cu separările gaz-cromatografice.

Capitolul al 13-lea descrie foarte scurt modul de determinare a punctelor de topire şi fierbere.

În fine, ultimul capitol este dedicat operaţiilor de măcinare, agitare şi sitare a probelor.

Fiecare capitol se termină cu întrebări de control şi cu bibliografia de bază a domeniului.

Cartea este scrisă într-un limbaj clar şi de înţeles, cu foarte multe desene şi figuri, care uşurează mult înţelegerea textului.

Apărută în condiţii grafice foarte bune, cartea se adresează nu numai studenţilor, ci tuturor acelora care îşi desfăşoară activitatea în laboratoarele de chimie.

N. IONESCU

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ

Structura și reactivitatea nitrililor

Căldura de combustie și de formare a unor benzilidenmalonodinitrili

C.Z.: 541.6:547.239.2:536.46

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor se determină căldura de combustie și de formare a unor nitrili α,β-nesaturați, derivați de la benzilidenmalonodinitrili. Se constată că structura moleculară are influență asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare ale nitrililor studiați.

The combustion and formation heat of some benzylidenemalonodinitrile derived unsaturated α,β-nitriles has been determined in order to establish the relations between their structure and reactivity. The molecular structure influences the combustion and formation heat values of the studied nitriles.

С целью установления взаимосвязи между структурой и реакционной способностью нитрилов определяют теплоты сгорания и образования некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных бензилиденмалонодинитрилов. Установлено, что молекулярная структура оказывает влияние на значения теплот сгорания и образования изученных нитрилов.

Într-o serie de note [1—4] s-a studiat comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili și amide α, β-nesaturate, constatîndu-se influența exercitată de către electronii Π asupra valorilor constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

Într-o altă serie de note [5—12], s-a constatat influența exercitată de către substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula acizilor, nitrililor și amidelor α,β-nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare.

În continuarea cercetărilor privind relațiile dintre structura și reactivitatea compușilor organici, în această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute prin determinarea căldurilor de combustie și de formare la următorii benzilidenmalonodinitrili: benzilidenmalonodinitril; *o*-nitrobenzilidenmalonodinitril; *m*-nitrobenzilidenmalonodinitril; *p*-nitrobenzilidenmalonodinitril; *o*-clorbenzilidenmalonodinitri; *m*-clorbenzilidenmalonodinitril; *p*-clorbenzilidenmalonodinitril; *p*-dimetilaminobenzilidenmalonodinitril; *p*-metoxibenzilidenmalonodinitril; 3,4-dioximetilenbenzilidenmalonodinitril; *p*-brombenzilidenmalonodinitril; *p*-iodbenzilidenmalonodinitril.

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. ION CIOCĂZANU și dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — București, Institutul de Pesticide.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a substanțelor menționate a fost efectuată într-o bombă calorimetrică (tip Gallenkamp). Prin intermediul unui sistem de termistori legați în serie, cele două incinte ale aparatului sînt aduse tot timpul la aceeași temperatură. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat în sutimi de grad, care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar permite determinarea temperaturii cu o precizie de 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm) la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/°C, prin efectuarea combustiei acidului benzoic [13].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU° a fost făcută prin utilizarea reacției:

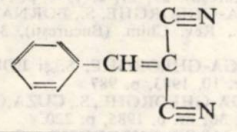
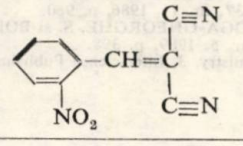
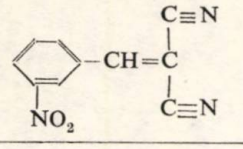
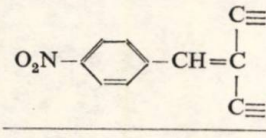
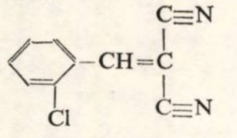
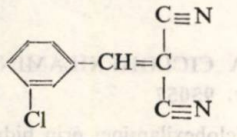
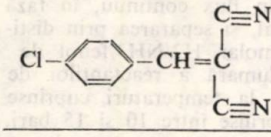
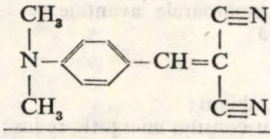
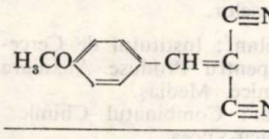
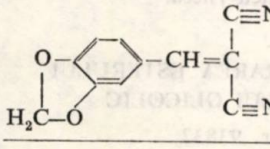
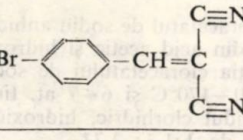
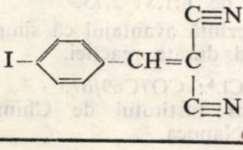
$$\Delta cU^\circ = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/°C;

Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;

Tabelul 1

Nitrilul	Formula brută	$-\Delta H_c$, kcal/mol	ΔH_f, kcal/mol
	$C_{10}H_6N_2$	1229,6	84,20
	$C_{10}H_5N_3O_2$	1182,2	70,95
	$C_{10}H_5N_3O_2$	1186,8	75,55
	$C_{10}H_5N_3O_2$	1179,1	67,85
	$C_{10}H_5ClN_2$	1191,9	92,70
	$C_{10}H_5ClN_2$	1190,2	91,00
	$C_{10}H_5ClN_2$	1185,2	86,00
	$C_{12}H_{11}N_3$	1575,4	71,15
	$C_{11}H_8N_2O$	1353,1	45,35
	$C_{11}H_6N_2O_2$	1257,1	17,65
	$C_{10}H_5BrN_2$	1169,8	84,00
	$C_{10}H_5IN_2$	1158,1	87,2

Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom-nichel, cal;

ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [13].

Căldura de combustie la presiune constantă ($\Delta cH°$) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant ($\Delta cU°$), avînd în vedere variația stoechiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Căldura de formare a unei substanțe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa de combustie ($\Delta cH°$), potrivit legii lui Hess, folosind relația:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{b-x}{2}\Delta fH^0_{H_2O(l)} - \frac{x}{2}\Delta fH^0_{HX}$$

unde: $\Delta fH^0_{H_2O(l)}$, $\Delta fH^0_{CO_2}$ și ΔfH^0_{HX} sînt căldurile de formare cunoscute [14] ale dioxidului de carbon, ale apei și ale acidului halogenat obținut.

Căldurile de combustie și de formare ale substanțelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Discutarea rezultatelor

Din datele prezentate în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanța respectivă conține legături puternice, deci are o stabilitate mare. Se remarcă, din examinarea acestor date, că introducerea grupării nitro în pozițiile orto și para (poziții în care se manifestă ambele efecte $-I$ și $-E$) produce o destabilizare a moleculei *o*-nitrobenzilidenmalonodinitrilului și *p*-nitrobenzilidenmalonodinitrilului, acești doi nitrili avînd o căldură de formare mai mare decît a nitrilului de referință (malonodinitrilul). Pentru derivatul care conține substituentul nitro în poziția meta (în care se manifestă numai $-I$) se constată o căldură de formare mai mică comparativ cu pozițiile orto și para. În cazul derivaților care conțin clor, căldurile de formare sînt mai mici decît pentru termenii cu nitro, datorită probabil antagonismului dintre efectele $-I$ și $+E$. Pentru nitrilii care conțin în poziția para substituenți respingători de electroni, cel mai influent este dimetilamino, apoi metoxi și în sfîrșit 3,4-dioximetilenul, care stabilizează molecula nitrilului derivat de la malonodinitril, fapt confirmat de valorile scăzute pentru căldura de formare. O constatare interesantă poate fi făcută

în cazul derivaţilor cu brom şi iod în poziţiile para, termenul de iod prezentînd o căldură de formare mare, datorită faptului că, în seria aromatică, halogenii acţionează în sens invers decît cei din seria alifatică (efectul + E scade de la brom la iod).

În concluzie, în această lucrare s-a pus în evidenţă influenţa exercitată de efectele electronice ale diverşilor substituenţi din molecula organică asupra stabilităţii acesteia.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, nr. 2, 1971, p. 129
3. ZĂVOIANU, D., Anal Seria Şt. Naturii Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183.
4. ZĂVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6, 1977, p. 518
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, nr. 1, 1976, p. 4
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 1369
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 2, 1978, p. 114.
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 5, 1982, p. 432
9. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 10, 1983, p. 987
10. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O., şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 6, 1985, p. 220.
11. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 11, 1986, p. 960.
12. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 5, 1989, p. 398.
13. ROSSINI, F., Experimental Thermochemistry, 3, Interscience Publishers Inc., New York, 1956

Intrat în redacţie: 18.V.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACETONOXIMEI DIN SOLUŢII CU CONŢINUT MIC DE SULFAT DE HIDROXILAMINĂ

Brevet R.S.R. nr. 94061

Conform procedeului descris, se supune reacţiei o soluţie de sulfat de hidroxilamină cu acetonă, la temperatura de 40—70°C, la un *p*H de 5—7. În scopul oximării, simultan cu extracţia oximei formate, acetona se introduce în amestec cu un solvent alifatic clorurat, ales dintre tatraclorură de carbon, tetracloretan şi dicloretan. Se separă fazele, soluţia se evaporă, se cristalizează prin răcire, cristalele se separă prin filtrare şi se usucă.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul de a se obţine un produs cu puritate de peste 98%.

Dosar nr. 123.954
Data înregistrării: 01.07.86
Data publicării: 30.05.88
Int. Cl.[4]: CO7C131/00
Titular: Centrul de Cercetări Fibre Chimice, Săvineşti, Piatra-Neamţ.

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXALATULUI DE CUPRU DE CALITATE REACTIV

Brevet R.S.R. nr. 94390

Conform procedeului descris, în prima fază, acidul oxalic se purifică prin dizolvare în apă demineralizată, la care se adaugă 2—3% apă oxigenată 30%, la temperatura de 30—40°C, şi apoi se ridică temperatura la fierbere, se decantează, se filtrează şi se concentrează pînă la densitatea de 1,43—1,45, apoi se cristalizează acidul oxalic, se dizolvă în apă şi se tratează la temperatura de 60—70°C cu sulfat de cupru recristalizat şi dizolvat în apă, se decantează cu ajutorul unei soluţii 1% de floculant, se spală cu apă şi apoi cu acetonă, se esorează şi se usucă la 40—50°C.

Invenţia prezintă avantajul că se obţine un produs de calitate reactiv printr-un procedeu simplu.

Dosar nr. 123218
Data înregistrării: 05.05.86
Data publicării: 30.04.88
Int. Cl.[4]: CO 1 G3/00; CO 7 F 1/08
Titular: Întreprinderea Chimică „Dudeşti", Bucureşti.

PROCEDEU DE OBŢINERE A CICLOHEXILAMINEI

Brevet R S.R. nr. 95057

Invenţia se referă la obţinerea ciclohexilaminei prin hidrogenarea şi amonoliza fenolului, în flux continuu, în fază gazoasă, pe catalizator bifuncţional, şi separarea prin distilare. Se lucrează la un raport molar H2/NH3/fenol de 60—90/12—20/1, la o viteză volumară a reactanţilor de 4 800—5 500 l N/l catalizator/h, la temperaturi cuprinse între 180 şi 210°C şi presiuni cuprinse între 10 şi 15 bari.

Prin acest procedeu se obţin următoarele avantaje:
— reducerea treptelor de sinteză;
— flux continuu;
— excluderea deşeurilor;
— protecţia totală a mediului ambiant;
— schemă de separare optimă, cu consum energetic redus;
— calitate competitivă a produselor.

Dosar nr. 125758
Data înregistrării: 08.12.86
Data publicării: 30.08.88
Int. Cl[4]: CO7C87/36
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice, Mediaş.
Titular: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea.

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ESTERULUI BUTILIC AL ACIDULUI GLICOLIC

Brevet R.S.R. nr. 93832

Conform procedeului descris, cloracetatul de sodiu anhidru se prepară „in situ" în butanol, din acid acetic şi hidroxid de sodiu, după care are loc reacţia cloracetatului de sodiu cu butanolul, în autoclavă, la 160—170°C şi 6—7 at. timp de 6 h, raportul molar dintre acidul clorhidric, hidroxidul de sodiu şi butanolul total fiind de 1:1,3: 2,73.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul că simplifică procesul tehnologic, reducînd durata reacţiei.

Dosar nr. 123638
Data înregistrării: 07.06.86
Data publicării: 29.02.88
Int. Cl.[4]: CO7C69/675
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

MAGDALENA MOMIRLAN
GRIGORE POP
ANDREI WOHL

Obținerea hidrogenului prin descompunerea apei în prezență de zeoliți activați termic în vid

C.Z.: 661.96:661.183

Au fost stabilite condițiile experimentale de obținere a hidrogenului prin descompunerea termocatalitică a apei cu ajutorul unui catalizator zeolitic modificat cu plumb. Descompunerea apei are loc în cicluri de reacție-regenerare. Atît înainte de reacție, cît și după fiecare ciclu de reacție, catalizatorul este activat termic în vid la o presiune de 10^{-2} mmHg și la temperatura de 500°C.

The experimental conditions for the obtaining of the hydrogen by the water thermocatalytic decomposition with the help of a Pb modified zeolitic catalyst were established. The water decomposition takes place in reaction-regeneration cycles. Both before and after each reaction cycle, the catalyst is thermally activated in vacuum, at a pressure of 10^{-2} mmHg and a temperature of 500°C.

Были установлены экспериментальные условия получения водорода путём термокаталитического разложения воды, при помощи модифицированного свинцом цеолитного катализатора. Разложение воды протекает циклами реакции-регенерирования. Как до реакции, так и после каждого реакционного цикла катализатор активируется термически в вакууме при 10^{-2} мм рт. ст. и температуре 500°Ц.

În domeniul cercetării moderne privind obținerea unor surse noi de energie prin metode neconvenționale se înscrie și obținerea hidrogenului din materii prime regenerabile [1—8].

În această lucrare s-a propus elaborarea unei metode experimentale de obținere a hidrogenului prin descompunerea apei în prezență de catalizatori zeolitici specifici, la presiuni subatmosferice [9].

Partea experimentală

Cercetările experimentale au fost efectuate utilizînd un reactor de cuarț cuplat la o instalație de vid.

Catalizatorul zeolitic modificat cu Pb se introduce într-o nacelă de curaț, care se așează într-un reactor de cuarț. Acest reactor este prevăzut cu un tub pentru introducerea vaporilor de apă și cu un tub pentru evacuarea gazelor rezultate și a vaporilor de apă; aceștia din urmă sînt condensați prin răcire cu apă, iar gazele necondensabile ajung într-o fiolă de colectare.

Reactorul este introdus într-un cuptor electric reglabil. Temperatura catalizatorului se controlează cu ajutorul unui termocuplu de Pt—Pt Rh a cărui sudură caldă se află în imediata apropiere a nacelei cu catalizator.

Zeolitul este activat prin încălzirea lui în decurs de două ore la 500°C sub vid de 10^{-2} mmHg.

În continuare, reactorul este lăsat să se răcească la temperatura camerei sub vid, după care este încălzit treptat. Vaporii de apă se introduc după ce reactorul a ajuns la 200°C. Colectarea gazelor în fiolă începe odată cu injectarea de abur și continuă la diferite temperaturi: 200, 300, 400, 500°C.

În final, pentru evacuarea completă a hidrogenului din reactor și din tuburile de legătură, se face o purjare a sistemului cu un gaz inert. Captarea hidrogenului se face în mai multe recipiente. La fiecare treaptă de temperatură se schimbă vasul colector de hidrogen și se analizează cromatografic. S-a utilizat un cromatograf tip Chromatron GCHF 18.3 cu o coloană din sită moleculară de 5 Å. S-a efectuat o purgare cu un gaz inert, în vederea îndepărtării aerului (din sistem). Pentru analizarea amestecului hidrogen—oxigen, s-a folosit, ca gaz purtător, argonul.

Un ciclu de activare—reacție durează două zile. La același zeolit s-au efectuat mai multe cicluri.

Dr. chim. MAGDALENA MOMIRLAN ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.
Dr. ing. GRIGORE POP și chim. ANDREI WOHL, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Tabelul 1

VOLUMELE DE HIDROGEN GENERATE

Ciclul de reacţie	Etapa de generare a H_2	ml H_2 obţinut	
		pe etape	total, după activare
I	1	0,363	
	2	0,178	0,692
	3	0,097	
	4	0,054	
II	1	0,262	
	2	0,135	
	3	0,129	0,732
	4	0,128	
	5	0,078	
III	1	0,333	
	2	0,160	
	3	0,100	0,730
	4	0,072	
	5	0,060	
	6	0,005	
IV	1	0,340	
	2	0,155	
	3	0,102	
	4	0,060	0,720
	5	0,058	
	6	0,005	
V	1	0,355	
	2	0,140	
	3	0,102	0,740
	4	0,075	
	5	0,060	
	6	0,008	
VI	1	0,337	
	2	0,178	
	3	0,091	0,738
	4	0,072	
	5	0,050	
	6	0,010	
VII	1	0,342	
	2	0,160	
	3	0,098	0,710
	4	0,072	
	5	0,025	
	6	0,013	
VIII	1	0,300	
	2	0,180	
	3	0,140	0,740
	4	0,100	
	5	0,020	
IX	1	0,328	
	2	0,164	
	3	0,128	0,730
	4	0,072	
	5	0,030	
	6	0,008	
X	1	0,308	
	2	0,146	
	3	0,120	0,739
	4	0,092	
	5	0,067	
	6	0,006	

Rezultate şi discuţii

Rezultatele referitoare la hidrogenul obţinut prin descompunerea apei în prezenţă de zeoliţi activaţi termic în vid, sînt redate în tabelul 1.

Ciclurile de reacţie se referă la faptul că după efectuarea unui experiment de obţinere succesivă a hidrogenului, catalizatorul este supus în continuare unui al doilea procedeu de activare, urmai de reacţie ş.a.m.d.

Etapele de generare a hidrogenului se referă la volumele de hidrogen colectate succesiv în cadrul unui ciclu de reacţie.

Din coloanele 2 şi 3 ale tabelului 1 se observă că volumul de hidrogen colectat în ultima etapă a unui ciclu de reacţie este mult mai mic faţă de primul, ceea ce denotă o dezactivare a catalizatorului în decursul reacţiei. Acest fapt a determinat necesitatea regenerării activităţii catalitice printr-un alt ciclu.

Din experimentele efectuate, s-a observat că la realizarea ciclului de reacţie cu zeolit modificat, dificultatea constă în reducerea formei oxidate a plumbului din zeolit. Oxidarea plumbului redus şi generarea hidrogenului au loc mult mai uşor.

Concluzii

Prin descompunerea termocatalitică a apei cu ajutorul unui catalizator zeolitic modificat cu Pb, s-a obţinut hidrogen.

Metoda experimentală de obţinere a hidrogenului din apă se caracterizează prin faptul că descompunerea apei are loc în cicluri de reacţie-regenerare. În acest procedeu, un rol important îl deţine activarea catalizatorului prin care se realizează reducerea acestuia la o formă inferioară de valenţă.

Activarea catalizatorului se poate efectua la temperaturi maxime de 500°C şi la un vid puţin avansat (10^{-2} mm Hg).

Bibliografie

1. SARAKHOV, A. I., DUBININ, M. M., KALASHNIKOV, S. M. şi BITMAN, Yu. S., Izv. Akad, Nauk. SSSR, Ser. Khim., 9, 1974, p. 1931.
2. MURDAY, J. S., PATTERSON, R. L., RESING, H. A., THOMPSON, J. K. şi TURNER, N., J. Phys. Chem., 79, nr. 24, 1975, p. 2674.
3. JACOBS, P. A., UYTTERHOEVEN, J. B. şi BEYER, H. K., J. Chem. Soc. Commun, 1977, p. 128.
4. ZAMARAEV, K. I. şi PARMON, V. N., Catal. Rev., 22, nr. 2, 1980, p. 261
5. ZAMARAEV, K. I. şi PARMON, V. N., Usp. Khim., 49, nr. 8, 1980, p. 1457.
6. MARUTOVSKY, R. M. şi BULOV, M., Z. für Phys. Chem., 1982, p. 263.
7. POP, G., POP, E., WOHL, A., MOMIRLAN, M. şi MUSCA, G. Microsimpozion ICECHIM, 1986.
8. MUSCA, G., POP, G., WOHL, A., POP, E., MOMIRLAN, M. şi GEORGESCU, S. Microsimpozion ICECHIM, 1987.
9. POP, G., WOHL, A., MOMIRLAN M., MUSCA G. şi GEORGESCU, S. Brevet R.S.R. nr. 95468, 1988.

Intrat în redacţie: 24.X.1988

MIHAIL ABRUDEAN
DAMIAN AXENTE
AUREL BÂLDEA

Electrolizor pentru producerea fluorului

C.Z.: 546.16:621.257.54

Este prezentat un electrolizor pentru producerea fluorului elementar la debite de 3—30 l/h pentru anod de nichel şi 4—16 l/h pentru anod de carbon. Compartimentul anodic este separat de cel catodic printr-o cămaşă şi o diafragmă perforată. Utilizînd un electrolit de KF.2HF topit, electrolizorul a funcţionat la temperatura de 95—98°C. Eficienţa curentului anodic a fost de circa 70% pentru anodul de nichel, la o densitate de curent de 0,02—0,2 A/cm² şi de 90% pentru anodul de carbon, la o densitate de curent de 0,022—0,088 A/cm². Electrolizorul prezentat asigură o sursă de fluor pentru lucrul în laborator. Prin experimentarea lui, s-au obţinut datele necesare pentru proiectarea şi realizarea unui electrolizor de mare capacitate.

An electrolytic cell for the production of elementary fluorine at flow rates of 3—30 l/h at the nickel anode and 4—16 l/h at the carbon anode is presented. The anode compartment is separated from the catode one by a solid skirt and a screen diaphragm. The cell operated at a temperature of 95—98°C, using a fused KF.2HF electrolyte. The efficiency of the anode current has been of about 70% for the nickel anode at a current density of 0.02—0.2 A/cm² and of about 90% for the carbon anode, at a current density of 0.022—0.088 A/cm². The described electrolytic cell generates fluorine at laboratory scale. Starting from this experiment, it is possible to design and develop a large scale electrolytic cell.

Описан электролизёр для производства элементарного фтора при расходах 3—30 л/час для никелевого анода и 4—16 л/час для угольного анода. Анодное отделение сепарировано от катодного при помощи рубашки и перфорированной диафрагмы. При использовании в качестве электролита расплавленного KF.2HF электролизёр действовал при температуре 95—98°Ц. Эффективность анодного тока была равна около 70% для никелевого анода при плотности тока 0,02—0,2 А/см² и 90% для угольного анода при плотности тока 0,022—0,088 А/см². Описанный электролизёр обеспечивает источник фтора для лабораторных работ. При помощи проведённых на нём опытных работ были получены данные для проектирования и осуществления электролизёра большой мощности.

Deşi fluorul elementar a fost izolat încă din anul 1886 de către M o i s s a n [1] producţia la scară industrială a început doar în anul 1940, în S.U.A. şi în Europa, unde a fost utilizat pentru obţinerea hexafluorurii de uraniu, a fluorurilor halogenilor şi a compuşilor organici cu fluor (fluorocarboni) [2, 3]. Hexafluorura de uraniu s-a folosit pentru alimentarea instalaţiilor de separare a izotopului ^{235}U prin difuziune gazoasă, iar ceilalţi compuşi ai fluorului amintiţi au servit drept agenţi de răcire, uleiuri şi unsori fluorurate, materiale polimerice cu proprietăţi deosebite etc. [3].

Fluorul elementar se obţine prin electroliza sării KF.2HF în stare topită. Pentru producerea fluorului au fost încercate celule de electroliză de trei tipuri: de joasă temperatură, care funcţionează la 15—50°C şi au ca electrolit KF.*x*HF; de temperatură medie, 70—130°C, cu KF·2HF şi de temperatură înaltă, 245—310°C, cu KF.HF. Pentru producerea industrială a fluorului s-au impus electrolizoarele care lucrează la temperatură medie şi utilizează electrolitul KF.2HF, deoarece au anumite avantaje: viteză redusă de coroziune a componentelor şi presiune de vapori scăzută a acidului fluorhidric deasupra electrolitului, ceea ce face ca fluorul şi hidrogenul care se produc la electroliză să aibă un conţinut mai redus de HF [4, 5].

În anul 1986, C h r i s t e [6] a obţinut fluor elementar prin reacţia dintre K_2MnF_6 şi SbF_5, la temperatura de 150°C, dar este improbabil ca această

Dr. ing. MIHAIL ABRUDEAN, dr. chim. DAMIAN AXENTE şi dr. chim. AUREL BÂLDEA, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj-Napoca.

metodă să înlocuiască producerea electrochimică a fluorului.

În momentul de față, se produce fluor elementar la scară industrială, în S.U.A., Europa și Japonia, fiind utilizat în industria nucleară și la producerea altor compuși cu fluor necesari în tehnologiile moderne.

Partea experimentală

La Institutul de tehnologie izotopică și moleculară din Cluj-Napoca s-a realizat un electrolizor pentru producerea fluorului, necesar obținerii unor compuși fluorurați [7]. În figura 1, este prezentată schematic o secțiune transversală a acestui electrolizor rectangular cu cămașă și diafragmă, care separă spațiul anodic de cel catodic [8—10].

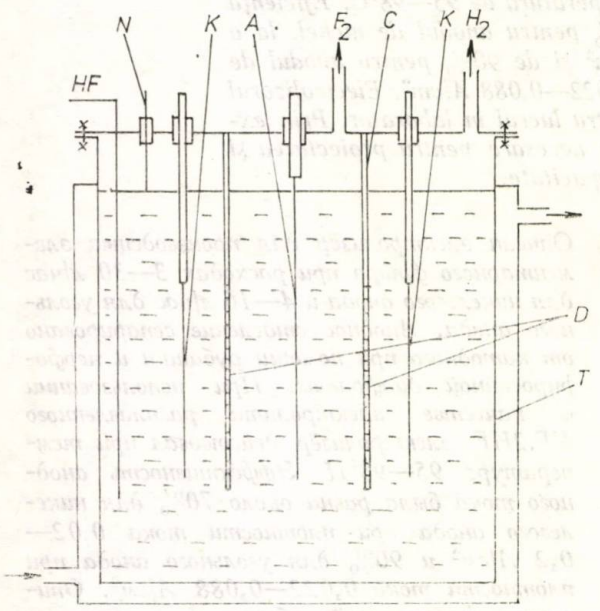


Fig. 1. Secțiune transversală prin electrolizorul rectangular pentru producerea fluorului:
T — cuvă; *D* — diafragmă; *K* — catod; *C* — cămașă; *A* — anod.

Cuva electrolizorului, *T* (fig. 1), cu dimensiunile 440×280×180 mm, este construită din tablă de nichel și este prevăzută cu o cămașă exterioară pentru termostatare la 95—105°C [10—12]. Cuva electrolizorului are un capac din oțel inoxidabil, în care sînt montate anodul *A* din nichel [5, 13], sau carbon [9—17], catodul *K* din oțel [9—12], cămașa *C* și diafragma perforată *D*, linia de alimentare cu acid fluorhidric gazos anhidru, sonda de nivel *N*, precum și cele două ieșiri pentru fluor și hidrogen.

Anodul este suspendat în electrolit la înălțimea dorită prin intermediul unui suport de cupru, prevăzut cu două bare, care trec prin capacul electrolizorului. Acestea sînt izolate electric de capac printr-un sistem de presetupe din teflon, care asigură și etanșarea necesară.

Catodul, de forma unei cutii rectangulare care înconjoară anodul, este suspendat de capac în același mod, cu ajutorul a două bare de oțel inoxidabil.

Cămașa *C* și diafragma *D* realizează separarea spațiului anodic, unde se degajă fluor, de spațiul catodic, unde se degajă hidrogen. Se evită astfel amestecarea celor două gaze, care reacționează cu explozie, putînd provoca deteriorarea electrolizorului [8—15].

Alimentarea electrolizorului cu curent electric continuu s-a făcut cu ajutorul unui redresor de 100 A prevăzut cu amplificator magnetic, care permite reglarea continuă a tensiunii, în domeniul 0—12 V.

După prepararea bifluorurii de potasiu din carbonat de potasiu și acid fluorhidric (soluție 40%), aceasta este uscată și apoi introdusă în cuva electrolizorului, unde se admite acid fluorhidric gazos anhidru pînă la atingerea unui raport dorit între KF și HF. În acest timp, are loc și topirea electrolitului, astfel încît electrolizorul este pregătit pentru funcționare. Determinarea concentrației HF din electrolit s-a făcut volumetric prin titrare cu hidroxid de potasiu.

Prezența apei în electrolit, indiferent de proveniența ei (din bifluorură de potasiu, sau din acidul fluorhidric gazos adăugat), provoacă proasta funcționare a electrolizorului prin polarizarea anodului de carbon [9, 10, 12, 16], prin impurificarea fluorului produs cu oxigen [13] etc. Din acest motiv, se apelează, în mai multe cazuri, la un anod suplimentar de nichel, cu care se face electroliza la început, pînă la eliminarea apei din electrolit și abia după aceea se pornește electroliza cu anod de carbon [9, 10, 12, 16]. Trebuie precizat că anodul de nichel nu se polarizează în prezența apei din electrolit.

Fluorul colectat la anod este trecut printr-o instalație de purificare, care cuprinde o trapă din monel răcită la temperatura de —80°C și un turn de absorbție cu granule de fluorură de sodiu, construit tot din monel [7, 18, 19]. În urma acestei purificări în două trepte, are loc reducerea conținutului de acid fluorhidric din fluor pînă la o concentrație sub 0,5% [19]. Hidrogenul colectat la catod este evacuat în atmosferă.

În figura 2 este prezentată caracteristica de funcționare a electrolizorului prevăzut cu anod de nichel (intensitatea în funcție de tensiunea anod—catod), pentru electroliza la 98°C, electrolitul avînd compoziția KF.2HF.

În figura 3 este prezentată aceeași caracteristică pentru electrolizorul prevăzut cu anod de carbon, electroliza făcîndu-se la 95°C, cu electrolit KF.2HF.

În cazul anodului de nichel, cu o suprafață activă pe cele două fețe de 500 cm², s-a lucrat la o densitate de curent (încărcare) cuprinsă între 0,02—0,2 A/cm² [13], generarea fluorului fiind continuă, la debite cuprinse între 3 și 30 l/h.

Producerea fluorului la un preț cît mai scăzut se realizează numai cu un anod „insolubil", cum este cel de carbon, în locul anodului de nichel. Atacul electrolitic asupra anodului de acest tip provoacă un consum considerabil de nichel, însoțit de scăderea corespunzătoare, la 65—70%, a eficienței curentului și de formarea fluorurii de nichel, care impurifică electrolitul și se depune în celula de electroliză.

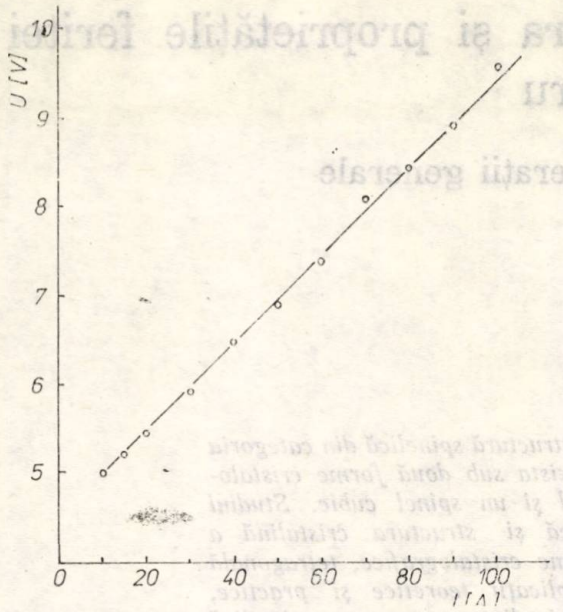


Fig. 2. Caracteristica de funcţionare a electrolizorului cu anod de nichel, pentru electrolit cu compoziţia KF. 2HF, la temperatura de 95°C.

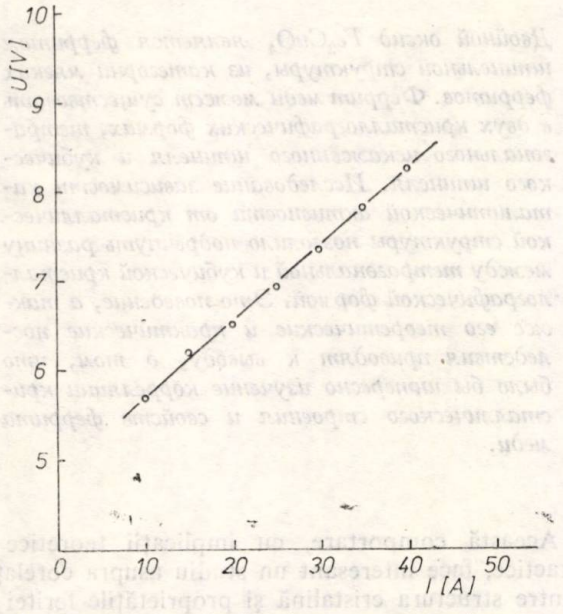


Fig. 3. Caracteristica de funcţionare a electrolizorului cu anod de carbon, pentru electrolit cu compoziţia KF. 2HF, la temperatura de 98°C.

Pentru electrolizorul prezentat în această lucrare, s-a realizat un anod de carbon, care a rezistat în mediul corosiv în topitura de KF.2HF, la temperaturi în jur de 95°C, precum şi la producerea fluorului. Suprafaţa activă a anodului de carbon pe ambele feţe a fost, de 450 cm², realizîndu-se o densitate de curent cuprinsă între 0,022 şi 0,088 A/cm², pentru care s-a evitat polarizarea anodului [1, 8, 10, 13, 14, 16] şi s-a obţinut o eficienţă a curentului de 90%. În acest caz, debitul de fluor a fost între 4 şi 16 l/h.

Se observă o diferenţă considerabilă între încărcarea la care se poate lucra cu ajutorul anodului de nichel şi încărcarea celui de carbon. Aşa cum s-a subliniat anterior, pentru electrolizoarele de mare capacitate de tip industrial, se preferă anozii de carbon, pentru evitarea neajunsurilor menţionate în cazul anozilor de nichel, cu toate că electrozii de carbon implică dimensiuni mai mari ale electrolizorului şi schimbarea anozilor după cîteva luni de funcţionare, datorită deteriorării lor în timp.

Concluzii

Electrolizorul prezentat în această lucrare a produs fluor pînă la debite de circa 30 l/h cu anod de nichel şi de 16 l/h cu anod de carbon.

Anodul de nichel prezintă avantajul că se poate lucra la o densitate mai mare de curent şi cu un electrolit cu urme de apă, dar pentru electrolizoare industriale se utilizează în prezent numai electrozi de carbon, pentru care se realizează o eficienţă superioară a curentului.

Materialele utilizate la construcţia electrolizorului produse în ţară, şi anume: nichel, monel, teflon, oţel inoxidabil, cupru, au dat deplină satisfacţie; după mii de ore de funcţionare nu s-au observat coroziuni importante la componentele instalaţiei.

S-a realizat o sursă de fluor care poate fi utilizată în diferite laboratoare în care este necesar acest element pentru obţinerea compuşilor fluoruraţi [20, 21].

Electrolizorul descris în această lucrare este similar cu cele utilizate în industrie, soluţiile adaptate în proiectare şi construcţie precum şi datele experimentale obţinute, permiţînd proiectarea şi realizarea unor electrolizoare de mare capacitate.

Bibliografie

1. MOISSAN, H., C. R. Acad. Sci., **102**, 1886, p. 1534, ibid., **103**, 1886, p. 202, 256.
2. ELLIS, J. F. şi MAY, G. F., J. Fluorine Chem., **33**, 1986, p. 133.
3. GOLDWHITE, H., J. Fluorine Chem., **33**, 1986, p. 111.
4. CADY, G. H., „Fluorine Chemistry", Ed. J. H. Simons, A.P., New York, 1950, p. 293.
5. CADY, G. H., ROGERS, D. A. şi CARLSON, C. A., Ind. Eng. Chem., **34**, nr. 4, 1942, p. 444.
6. DOGANI, R., Chem. Eng. News., **15**, 1986, p. 23.
7. AXENTE, D., ABRUDEAN, M. şi BÂLDEA, A., Rev. Chim, (Bucureşti) **38**, nr. 1, 1987, p. 33
8. SCHUMB, W. C., YOUNG, R. C. şi RADIMER, K. J., Ind. Eng., Chem., **39**, nr. 3, 1947, p. 244.
9. MURRAY, R. L., OSBORNE, S. G. şi KIRCHER, M. S., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 3, 1947, p. 249.
10. PINKSTON, J. T., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 3, 1947, p. 255.
11. BERGERET, M., Energie Nucleaire, **7**, nr. 2, 1965, p. 94.
12. GALL, I. F. şi MILLER, H. C., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 3, 1947, p. 263.
13. DOWNING, R. C., BENNING, A. F., DOWNING, F. B., McHARNESS, R. C., RICHARDS, M. K. şi TOMKOWIT, T. W., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 3, p. 260.
14. FOWLER, R. D., BURFORD, W. B., ANDERSON, H. C., HAMILTON, J. M. şi WEBER, E. C., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 3, 1947, p. 269-
15. DYKSTRA, J ., THOMPSON, B. H. şi PARIS, W. C., Ind. Eng. Chem. **50**, nr. 2, 1958, p. 181.
16. SLIVNIK, J., SMALC, A. şi ZEMLJIČ, A., Raport al Nuklearni Institut Jozef Stefan, Ljubljana, N.I.J.S., R-457, 1965, p. 1.
17. VALVALIDES, S. P., CABLE, R. E., HENDERSON, W. K. şi POWELL, C. A., Ind. Eng. Chem., **50**, nr. 2, 1958, p. 178.
18. McGUFFEY, J. R., PALUZELLE, R. şi MULDREW, W. E., Ind. Eng. Chem., **54**, nr. 5, 1962, p. 48.
19. FRONING, J. F., RICHARDS, M. K., STRICKLIN, T. W. şi TURBULL S. G., Ind. Eng. Chem., **39**, nr. 3, 1947, p. 275.
20. GOLDWHITE, H., J. Fluorine Chem., 33, 1986, p. 109.
21. GLEMSER, O., J. Fluorine Chem., 33, 1986, p. 45.

Intrat în redacţie: 23.V.1988

MARIA BREZEANU
LUMINIŢA PATRON
ADRIANA CONŢESCU

Structura şi proprietăţile feritei de cupru

I. Consideraţii generale

C.Z.: 541.6:546.723'722—31:546.561—31.

Oxidul dublu, Fe_2CuO_4, este o ferită cu structură spinelică din categoria feritelor moi. Ferita de cupru poate exista sub două forme cristalografice, un spinel distorsionat tetragonal şi un spinel cubic. Studiul dependenţei dintre activitatea catalitică şi structura cristalină a subliniat diferenţele dintre cele două forme cristalografice, tetragonală şi cubică. Această comportare, cu implicaţii teoretice şi practice, face interesant studiul asupra corelaţiei dintre structura cristalină şi proprietăţile feritei de cupru.

The Fe_2CuO_4 is a ferrite with a spinel structure belonging to the soft ferrites class. The copper ferrite has two possible crystallographic forms: a distorted tetragonal spinel and a cubic spinel. The study of the interdependence of the catalytic activity and the crystalline structure shows the differences between the two crystallographic forms. This behaviour, with theoretical and practical implications, shows the importance of the study on the correlation between the crystalline structure and the characteristics of the copper ferrite.

Двойной оксид Fe_2CuO_4 является ферритом шпинельной структуры, из категории мягких ферритов. Феррит меди может существовать в двух кристаллографических формах, тетрагонального искажённого шпинеля и кубического шпинеля. Исследование зависимости каталитической активности от кристаллической структуры позволило подречнуть разницу между тетрагональной и кубической кристаллографической формой. Это поведение, а также его теоретические и практические последствия приводят к выводу, о том, что было бы интересно изучение корреляции кристаллического строения и свойств феррита меди.

Oxidul dublu, Fe_2CuO_4, este o ferită cu structură spinelică, din categoria feritelor moi. Ferita de cupru poate exista sub două forme cristalografice, un spinel distorsionat tetragonal şi un spinel cubic.

Literatura din ultimii ani semnalează posibilitatea utilizării feritelor de cupru, simple şi mixte, drept catalizatori. Astfel, dehidrogenarea oxidativă a butenei la butadienă sau oxidarea amestecului de oxid de carbon, monoxid de azot şi hidrocarburi (gaz de eşapament) se poate realiza în prezenţa feritei de cupru simplă [1, 2], în timp ce reducerea oxizilor de azot are loc în prezenţa feritelor mixte de cupru cu zinc, nichel, respectiv cobalt [3].

Din studiul dependenţei dintre activitatea catalitică şi structura cristalină a rezultat existenţa diferenţelor dintre cele două forme cristalografice, tetragonală şi cubică [4].

Prof. dr. doc. MARIA BREZEANU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. LUMINIŢA PATRON şi dr. chim. ADRIANA CONŢESCU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.

Această comportare, cu implicaţii teoretice şi practice, face interesant un studiu asupra corelaţiei dintre structura cristalină şi proprietăţile feritei de cupru.

Structura cristalină a feritei de cupru

Existenţa feritei de cupru în cele două forme cristalografice diferite este motivată de [5]:

— distribuţia cationică, variabilă şi puternic dependentă de temperatură, pe reţelele neechivalente ale spinelului (*A* şi *B*);

— prezenţa ionilor de Cu(II)(d^9), care produc distorsiuni puternice de tip Jahn Teller, ceea ce face ca reţelele neechivalente să fie mai distincte decît în alţi spineli.

Structura cristalină a feritei de cupru, discutată într-un număr mare de articole [5—7], se poate defini ca un spinel invers, cu majoritatea ionilor de Cu(II) în subreţeaua octaedrică (*B*) şi cu ionii de Fe(III), atît în subreţeaua octaedrică(*B*), cît şi

în subreţeaua tetraedrică(A). Reţeaua fazei de temperatură joasă este distorsionată tetragonal. La temperaturi înalte, reţeaua este cubică. La temperaturi joase, pot exista şi faze cubice metastabile.

Loeb şi Goodenough [8] au încercat să explice originea distorsiunii cristaline, observate în reţeaua acestei ferite, prin tendinţa ionului de Cu(II) de a forma legături covalente într-o configuraţie plan pătrată (dsp^2) (astfel de legături sînt prezente în reţeaua oxidului de cupru). Deoarece, din considerente sterice, numai poziţiile octaedrice din reţeaua spinelică favorizează formarea unor astfel de legături, ionii de Cu(II) vor prefera aceste poziţii, conducînd la o distorsiune de la simetria cubică la cea tetragonală. În acest caz, cele patru legături covalente coplanare sînt mai scurte, ceea ce face ca raportul c/a (raportul parametrilor de reţea pentru o structură tetraedrică) să aibă valori supraunitare.

Prin trecerea de la structura tetraedrică la cea cubică, acest raport tinde către valoarea unitară.

Dunitz şi Orgel [9] interpretează distorsiunea tetragonală în termenii teoriei cîmpului cristalin, în care pentru ionul de Cu(II), este caracteristică apariţia unui efect Jahn-Teller, atît în cîmp octaedric, cît şi în cîmp tetraedric.

În cristal, efectul Jahn-Teller poate determina apariţia unui set de configuraţii echivalente, degenerate şi distorsionate.

Pentru distorsiunea tetragonală există trei posibilităţi echivalente, cîte una de-a lungul fiecărei axe a sistemului cubic. Mişcarea internă a moleculei, în acest caz, poate conduce la oricare din configuraţii cu aceeaşi probabilitate. O anumită temperatură poate stabiliza o anumită configuraţie. Printr-o analiză de difracţie cu neutroni, efectuată asupra $CuFe_2O_4$, Prince şi Treuting [10] au arătat că octaedrii de oxigen, în jurul ionilor de Cu(II), sînt alungiţi paralel cu axa c şi că tetraedrul FeO_4 este nedistorsionat.

Bertaut [11—13] a evidenţiat structura tetragonală a feritei de cupru şi a studiat variaţia tetragonalităţii (raportul dintre parametrii de reţea $c—a/a$) cu temperatura. Raportul are valoarea cea mai scăzută în jurul temperaturii de 760°C, care, din acest motiv, a fost considerată temperatura de tranziţie, cubic-tetragonal. Bertaut, convins că această distorsiune este rezultatul unei distribuţii cationice caracteristice, a formulat distribuţia unui spinel în modul următor:

$$(M_{1-2\lambda}\,Fe_{2\lambda})^A\,[Fe_{2-2\lambda}\,M_{\lambda}]^B\,O_4$$

unde λ indică fracţia de ioni Fe^{3+} din poziţiile tetraedrice. Relaţiile dintre cele două faze cristalografice ale feritei de cupru sînt, deci, dependente de distribuţia cationică, la rîndul ei, dependentă de temperatură. Întrucît, pentru obţinerea feritei de cupru s-a folosit mai ales metoda ceramică, pentru care sînt necesare temperaturi ridicate, cercetările au cuprins adesea date contradictorii. Din acest motiv, de-a lungul a aproximativ 30 de ani, a apărut un număr mare de lucrări, care studiază corelaţia dintre istoria termică şi proprietăţile fizice ale acestei ferite.

Temperatura de 760°C, admisă ca temperatură minimă necesară formării fazei cubice a feritei, nu poate fi considerată temperatură de tranziţie, deoarece nu se corelează cu comportarea anormală la magnetizare, permeabilitate şi căldură specifică, observată în jurul temperaturii de 360°C [14].

Originea acestei discrepanţe a fost clarificată de către cercetătorii japonezi, Ohnishi şi Teranishi [6, 7], care au reuşit să explice semnificaţia celor două temperaturi. Cu ajutorul analizei de fază roentgenstructurală, realizată cu o cameră de temperatură înaltă, au stabilit că temperatura de tranziţie de la structura tetragonală la cea cubică, este de 360°C.

Pentru a exprima distribuţia cationică, se foloseşte parametrul de distribuţie cationică x, care exprimă fracţia ionilor de Cu(II) de pe reţeaua tetraedrică A; distribuţia cationică a feritei de cupru se poate scrie:

$$(Cu_x\,Fe_{1-x})^A\,[Cu_{1-x}\,Fe_{1+x}]^B\,O_4$$

Tetragonalitatea variază cu temperatura şi depinde de parametrul de distribuţie cationică (fig. 1). Valoarea critică a lui x la care dispare tetragonalitatea este 0,25. Creşterea temperaturii determină creşterea fracţiei ionilor de Cu(II) din reţeaua tetragonală, iar valoarea de 0,25 este minima la care se realizează structura cubică. În figura 2 este prezentată dependenţa parametrilor reţelei $CuFe_2O_4$ de temperatură. Se observă că o încălzire lentă conduce la transformarea structurii feritei, din tetragonală în cubică, la 360°C.

Pentru clarificarea semnificaţiei temperaturii de 760°C, a fost studiată variaţia parametrului de dis-

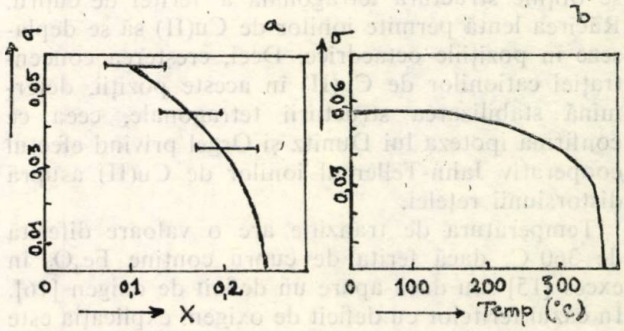


Fig. 1

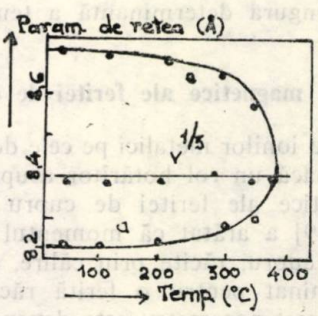


Fig. 2

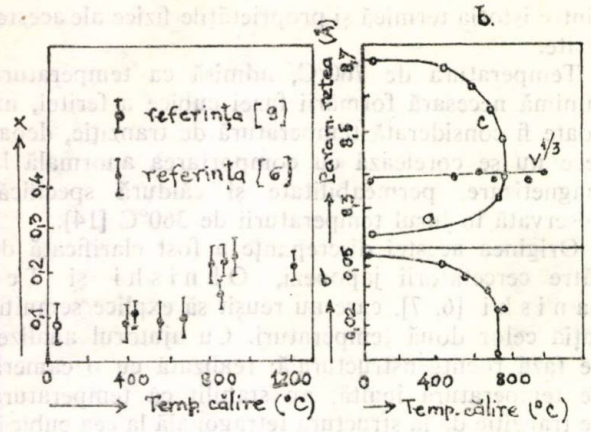


Fig. 3

tribuţie cationică, a parametrului de reţea şi a tetragonalităţii reţelei, cu temperatura de la care s-a făcut răcirea probelor (fig. 3), obţinute prin metoda ceramică.

Astfel, s-a demonstrat că temperatura de 760°C este temperatura minimă la care se poate realiza distribuţia cationică cu $x = 0{,}25$, pentru care temperatura critică este temperatura camerei. Anomaliile magnetice şi termice, care apar la 360°C, corespund modificării structurale de la faza tetragonală la cea cubică.

Această comportare explică particularitatea feritei de cupru pentru care stabilizarea structurii este dependentă, nu numai de o anumită temperatură de calcinare, ci şi de modul cum se face răcirea. Pentru obţinerea unei ferite de cupru cu structură cubică, este necesară o temperatură de calcinare mai mare de 760°C, urmată de o răcire bruscă (o călire), care îngheaţă distribuţia cationică formată a structurii cubice. Dacă răcirea probei se face lent, se obţine structura tetragonală a feritei de cupru. Răcirea lentă permite ionilor de Cu(II) să se deplaseze în poziţiile octaedrice. Deci, creşterea concentraţiei cationilor de Cu(II) în aceste poziţii, determină stabilizarea structurii tetragonale, ceea ce confirmă ipoteza lui Dunitz şi Orgel privind efectul cooperativ Jahn-Teller al ionilor de Cu(II) asupra distorsiunii reţelei.

Temperatura de tranziţie are o valoare diferită de 360°C, dacă ferita de cupru conţine Fe_2O_3 în exces [15] sau dacă apare un deficit de oxigen [16]. În cazul feritelor cu deficit de oxigen, explicaţia este mai simplă, deoarece au fost puşi în evidenţă ioni de cupru monovalent, care preferă poziţiile tetraedrice [9]. Această preferinţă modifică distribuţia cationică, singura determinantă a temperaturii de tranziţie.

Proprietăţile magnetice ale feritei de cupru

Distribuţia ionilor metalici pe cele două reţele ale spinelului joacă un rol hotărîtor asupra proprietăţilor magnetice ale feritei de cupru [17, 18].

Neel [19] a arătat că momentul magnetic al feritelor de cupru, răcite prin călire, este superior celui determinat pentru o ferită răcită lent. De asemenea, acest parametru este dependent de temperatura de la care se face răcirea:

T, K	573	673	773	968	1073	1123	1173
μ, M B	1,37	1,69	2,01	2,18	2,21	2,28	2,36

Aplicînd teoria saturaţiei magnetice la ferite [19], se poate prevedea, prin calcul, valoarea momentului magnetic, dacă se cunoaşte distribuţia cationilor pe cele două reţele. Astfel, s-au calculat momentele magnetice pentru ferita de cupru, considerînd că cele două forme cristalografice au următoarele distribuţii [20]:

a) forma cubică:

$$(Fe_{0.83}\,Cu_{0.17})^{A}\,[Cu_{0.83}\,Fe_{1.17}]^{B}O_4 \quad \mu = 2{,}3 \text{ MB}$$

b) forma tetragonală:

$$(Fe_{0.96}\,Cu_{0.04})^{A}\,[Cu_{0.96}\,Fe_{1.04}]^{B}O_4 \quad \mu = 1{,}3 \text{ MB}$$

Aceste valori ale momentelor magnetice, calculate, sînt în concordanţă cu cele determinate experimental pentru magnetizarea spontană a ambelor forme cristaline [21].

Metoda de obţinere a feritei de cupru

Este cunoscut faptul că proprietăţile sistemelor oxidice depind, într-o mare măsură, de metoda folosită pentru obţinerea lor.

Ferita de cupru, ca de altfel toate celelalte ferite, se obţine, în mod curent, prin reacţia oxizilor în fază solidă (procedeul ceramic), care presupune calcinarea amestecului de oxizi sau a precursorilor de oxizi (oxalaţi, carbonaţi etc.). în proporţiile cerute de stoechiometria feritei. Temperatura de calcinare este de 950°C, iar durata calcinării variază între 24 ore şi 2 săptămîni [7, 22—24]:

Faza cubică a feritei de cupru ($a = 8{,}37$) se obţine prin răcirea bruscă a probelor (călire) în apă sau azot lichid.

Prin răcire lentă (2°/min.) se realizează forma de spinel invers distorsionat, tetragonal ($a = 8{,}225$; $c = 8{,}699$; $c/a = 1{,}06$), formă stabilă la temperatura camerei [25].

Deoarece reacţia în fază solidă este condiţionată de difuziunea unei faze în alta, pentru o reacţie completă sînt necesare condiţii greu de realizat şi anume: omogenizarea perfectă, în prealabil, a amestecului de oxizi; un grad de diviziune foarte mare a particulelor; menţinerea prelungită la temperaturi înalte.

Ferita de cupru, astfel obţinută, conţine, de cele mai multe ori, cantităţi apreciabile din oxizii iniţiali.

Încercările de a înlătura aceste dificultăţi au impus folosirea unor metode chimice (dubla descompunere, calcinarea sulfaţilor micşti), care conduc la obţinerea unei ferite de cupru cu o compoziţie mai omogenă. În acelaşi timp, se semnalează o scădere a temperaturii de formare a produsului final, ca urmare a reactivităţii crescute a componentelor şi a amestecului lor intim [26]. Astfel, Durand şi Paris [27] au obţinut ferita de cupru în amestec

cu α-Fe_2O_3, din reacţia de dublă descompunere dintre ferita de litiu şi sarea dublă $K_2Cu(SO_4)_2$, la temperaturi între 500—600°C, în absenţa aerului. Prezenţa α-Fe_2O_3 se poate explica pe seama reacţiei secundare care nu poate fi evitată:

$$2\,CuSO_4 + 2\,LiFeO_2 \rightarrow Li_2SO_4 + Cu_2SO_4 + Fe_2O_3 + 1/2\,O_2$$

O metodă asemănătoare constă în descompunerea sulfaţilor obţinuţi prin sincristalizare (metoda din şeniţi) [28]. Sincristalizarea are loc prin evaporarea la sec a soluţiilor sulfaţilor simpli de Cu(II), şi Fe(II) iar descompunerea se realizează în curent de aer, la 800°C, conform reacţiei:

$$CuFe_2^{II}(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2\,SO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow CuFe_2O_4 + 2NH_3 +$$
$$+ SO_2 + 3SO_3 + 7H_2O$$

O altă metodă de obţinere a feritei de cupru constă în prelucrarea termică a hidroxizilor după coprecipitarea din soluţie apoasă. Această prelucrarea termică presupune o calcinare la 900°C timp de 6—10 ore [29].

Informaţii asupra transformării coprecipitatelor la temperaturi mai scăzute (400—500°C) sînt destul de puţine. Totuşi, studierea acestei transformări prin rezonanţă nucleară [30] indică formarea cristalelor de ferită, fără formarea anterioară a oxizilor individuali. Analiza roentgenografică a acestor produse (obţinute prin încălzire la 500°C) arată o structură de ferită prost formată (ordonată). Se presupune că ordonarea sistemului este împiedicată de formarea unor lanţuri polimerice, care apar înaintea formării fazei solide. Prin încălzire la temperaturi mai înalte (800°C) se produce ordonarea reţelei. Obţinerea feritei de cupru, prin calcinarea coprecipitatelor de hidroxizi, la temperaturi mai scăzute, este folosită la prepararea catalizatorilor, datorită unei reactivităţi crescute a produselor finale rezultate.

Trebuie menţionat, însă, că datele de literatură asupra deshidratării coprecipitatelor de hidroxizi sînt contradictorii. O mare parte semnalează apariţia, în primă fază, a unui amestec intim de oxizi care reacţionează între ei numai prin încălzire ulterioară. Pe lîngă aceasta, coprecipitatele de hidroxizi sînt foarte dificil de obţinut în stare pură, datorită proprietăţilor lor de a reţine impurităţi solubile adsorbite.

În ultimul timp, cunoaşte o dezvoltare tot mai largă, o metodă de obţinere a oxizilor micşti, care foloseşte drept sursă de materii prime combinaţiile complexe polinucleare. Formarea oxidului mixt are loc, în acest caz, fie prin descompunerea termică pe cale uscată (calcinare la o anumită temperatură), fie pe cale umedă, direct în mediul de reacţie.

Spre deosebire de celelalte metode, prin conversia termică a combinaţiilor complexe, se obţin compuşi de compoziţie stoechiometrică, bine definită şi reproductibilă; fazele oxidice obţinute se caracterizează printr-o granulaţie fină, o suprafaţă specifică şi o porozitate mai mare, proprietăţi importante în cataliza heterogenă. Formarea oxizilor dubli are loc concomitent sau imediat după descompunerea termică a combinaţiilor complexe respective şi, în general, la temperaturi inferioare celor necesare în alte metode. Literatura de specialitate menţionează aplicarea, pentru ferita de cupru, a metodei de descompunere pe cale uscată a combinaţiilor complexe din precursori complecşi conţinînd ca ligand 8-hidroxichinolină [31].

Metoda feritizării pe cale umedă, introdusă de cercetătorii japonezi, T a k a d a şi colaboratorii, a fost aplicată pentru sinteza unui număr mare de ferite [32—34]. Este semnalată şi posibilitatea obţinerii feritei de cupru, prin varianta neutralizării, dar nu există referinţe directe, nici asupra parametrilor de reacţie, nici asupra produsului final rezultat [35]. Cercetătorii japonezi presupun (dar nu demonstrează) că mecanismul de feritizare, în acest procedeu, are loc prin intermediul unor hidroxo-complecşi polinucleari.

Într-o lucrare privind obţinerea magnetitei, prin folosirea unei variante a procedeului pe cale umedă, în care elementul de noutate constă în prezenţa unui agent complexant, s-a demonstrat rolul de precursor al combinaţiilor complexe polinucleare [36].

Acelaşi procedeu a fost folosit şi la obţinerea feritei de cupru. Rezultatele obţinute vor fi prezentate ulterior.

Bibliografie

1. CARES, W. R. şi HIGHTOWER, J. W., J. Catal. 39, 1975, p. 36
2. KRISHNAMURTHY, K. R., Indian J. Chem. 15A, 1977, p. 205
3. OHTANI, O., Japan Kokai 75 03987, 16 ian. 1975, C.A. 83, 32546, 1975.
4. KRISHNAMURTHY, K. R şi VISWANATHAN, B., Indian J. Chem. 20A, 1981, p. 169
5. EVANS, B. J. şi HAFNER, S. S., J. Phys. Chem. Solids, 29, 1968, p. 1573
6. OHNISI, H., TERANISHI, T. şi MIYAHARA, S., J. Phys. Soc. Jpn., 16, 1961, p. 35
7. OHNISI, H. şi TERANISHI, T., J. Phys. Soc. Jpn., 16, 1961, p. 106
8. GOODENOUGH, J. B. LOEB, A. E., Phys. Rev., 98, 1955, p. 391
9. DUNITZ, J. D. şi ORGEL, L. E., J. Phys. Solids Chem., 3, 1957, p. 20
10. PRINCE, E. şi TREUTING, R. G., Acta Cryst. 9, 1956, p. 1025
11. WEIL, L., BERTAUT, E. F. şi BOCHIROL, L., J. Phys. et Radium, 11, 1950, p. 208
12. BERTAUT, E. F., J. Phys. et Radium, 12, 1951, p. 252
13. BERTRAUT, E. F. şi DELORME, C., Compt. Rend., 239, 1954, p. 504
14. INOUE, T. şi IIDA, S., J. Phys. Soc. Jpn., 13, 1958, p. 656
15. SUGIMOTO, M. „Ferrites — ICF 2" Bellevue, 14—17 sept. 1976, p. 126
16. SAHARA, S. şi YAMAGUCHI, T., J. Appl. Phys., 37, 1966, p. 3324
17. PETRESCU, V., REZLESCU, N. şi CUCIUREANU, E., Rev. Roum. Phys., 15, 1970, p. 965
18. KUBIAK, J. şi PIETRAZAK, J. Phys· Status Solidi A, 67, 1981, p. 103
19. NÉEL, L., Compt. Rend., 230, 1950, p. 190
20. SNOEK, J. L., J. Phys. et Radium, 12, 1951, p. 237
21. GORTER, E. W., Compt. Rend., 230, 1950, p. 190
22. KIRAN, H. V., SHASHIMOHAN, A. L. şi CHAKRABARTY, D. K., Phys. Status Solidi A, 66, 1981, p. 743
23. SAPLÎGHIN, I. S., KAHAN, K. G. şi LAZAROV, V. B., Zh. Neorg. Khim, 24, 1979, p. 1475
24. BRYAN, M. H., LEVINSTEIN, H. J. şi SHERWOOD, R. C., J. Appl. Phys., 37, 1966, p. 1438
25. OXYSZKIEWICZ, L. şi MALAFAEV, N. T., Phys. Status Solidi A, 73, 1982, p. 243
26. MACAROVICI, C. Gh. şi MACAROVICI, D., „Chimia oxizilor dubli şi utilizările lor", Ed. Acad. R.S.R. Bucureşti, 1975, p. 15
27. DURAND, B. şi PÂRIS, J. M., Mat. Res. Bull., 10, 1975, p. 695
28. BELOV, K. P., „Fizica i himia ferritov", Ed. Izd. Mosk. Univ., Moscova, 1973, p. 299
29. CILÎI, V. P. şi LUKACINA, I. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Mat. 4, 1968, p. 237
30. BELOZIRSKI, G. N., MURIN, A. N. şi SVIRIDOD, V. V., Kinetika i Kataliz, 15, 1974, p. 929
31. BUSEV, A. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Neorg. Mat, 16, 1980, p. 1842.
32. TAKADA, T. şi KIYAMA, M., „Ferrites" Ed. Y. Hoshimo, S. Iida, Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1971, p. 69
33. SATO, T., KURODA, C. şi SAITO, M., „Ferrites", Ed. Y. Hoshino, S. Iida, Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1971, p. 72
34. TAKADA, T., Ferittes: Proceedings of the International Conference 1980, Japan, p. 3
35. OKAMOTO, SH., Yogyo Koykai Shi, 85, 1977, p. 518, C.A. 87, 173519, 1977
36. PATRON, L., CONŢESCU, A., MUNTEANU, G. şi BREZEANU M., Rev. Roum. Chim., 31, nr. 8, 1986, p. 811.

Intrat în redacţie: 11.X.1988

ANA RUSSU
SPIRIDON OPREA
MIHAELA CIOBANU

Considerații asupra transformărilor hidrotermale ale aluminei. II

C.Z.: 661.862.22

În lucrare se prezintă studiile de tratare hidrotermală a unor alumine-precursoare granulate rezultate prin precipitare, avînd compoziție de fază diferită: bayerit bine cristalizat, alumină amorfă în amestec cu pseudoboehmit și pseudoboehmit conținînd cantități reduse de trihidrat. Ca rezultat al acestor studii, din precursori s-a obținut un boehmit care la activare termică s-a transformat în γ-Al_2O_3 termostabilă, cu dimensiunea medie a cristalitei de 70 Å. În lucrare se comentează pe larg efectul variației temperaturii și al duratei de tratare, la care se efectuează tratamentele, asupra produsului obținut.

The paper studies the hydrothermal treatment of certain granulated precursor aluminium oxides obtained by precipitation with a different phase composition: well-crystallized bayerite, amorphous alumina mixed with pseudoboehmite containing small trihydrate amounts. From these pre-cursors, a boehmite has been obtained which, by thermal activation, has been converted into heat-proof γ-Al_2O_3 with average crystallite size of 70 Å. The paper largely discusses the effect of the temperature variation and the treatment times of the obtained product.

В работе представлено изучение гидротермальной обработки ряда глинозёмов — гранулированных предшественников с различным фазовым составом: хорошо кристаллизованный баерит, аморфный глинозём в смеси с псевдобогемитом и псевдобогемит, содержащий небольшие количества тригидрата. В реазультате этих исследований из предшественников был получен богемит, который при термической активации превратился в гамма-Al_2O_3, термоустойчивый, со средним размером кристаллита равным 70 Å. В работе подробно комментируется эффект варирования температуры и продолжительности обработки на к полученный продукт.

Dezvoltarea industriei de prelucrare a țițeiului și a industriei petrochimice din anii 1960 a fost posibilă, în parte, datorită succesului deosebit realizat în elaborarea de catalizatori cu înaltă activitate și specificitate ridicată. Trecerea de la catalizatori constituiți, în general, din argile și bauxite prelucrate, la catalizatorii sintetici a permis o diversificare fără precedent a proceselor catalitice.

Din categoria catalizatorilor sintetici cu cea mai largă utilizare se menționează catalizatorii de cracare, reformare și pentru procese cu hidrogen de tip hidrofinare.

La o examinare mai atentă a acestora, se constată că, pe lîngă alți componenți, toți catalizatorii suscitați conțin alumină de diferite tipuri structurale, între care predomină cea de tip γ-Al_2O_3.

În această conjunctură, este, deci, de mare interes ca, pe lîngă procedeele cunoscute de preparare a aluminei — componentă a catalizatorilor, să se studieze posibilități noi de obținere a aluminei active de tip γ-Al_2O_3.

Într-o lucrare anterioară [1] se prezintă datele experimentale rezultate în studiul obținerii, printr-un procedeu nou de tratament hidrotermal, a unor precursori, care în final se pot transforma prin activare termică în alumină de tip γ-Al_2O_3. Concluziile acestei lucrări sînt însă limitate la precursori de diferite tipuri, tratați în stare pulverulentă (din motive experimentale, s-a considerat că este mai simplă reorganizarea structurală, ocazionată de tratamentul hidrotermal, la un material aflat în stare de dispersie avansată, decît la unul aglomerat în granule).

S-a constatat că procedeul utilizat permite obținerea de monohidrat tip boehmit generator de γ-Al_2O_3, utilizîndu-se ca precursori (materii prime) oxizi de aluminiu cu structură diferită, ca, de exemplu, alumină trihidrat cu structură gibbsitică, rezultată din procedeul Bayer de preparare a aluminei, geluri rezultate prin precipitarea unor soluții ce

Ing. ANA RUSSU, ing. SPIRIDON OPREA și ing. MIHAELA CIOBANU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

conţin săruri de aluminiu (azotat) sau faze cristaline rezultate, de asemenea, prin procese de precipitare.

În prezent, procedeul de tratare hidrotermală este în atenţia cercetătorilor în vederea obţinerii de γ-Al_2O_3 cu structură şi textură dirijate [2—4]. Astfel, prin tratarea hidrotermală a gibbsitului la 195°C se realizează transformarea practic totală la boehmit. Prin activare termică la 500°C, acesta trece în γ-Al_2O_3 în proporţie de 90% şi la 700°C se transformă complet în γ-Al_2O_3 cu cristale plastice.

Se citează şi tratamentul hidrotermal (t = 100—400°C) al unor alumine activate, de asemenea, în stare pulverulentă, avînd structura γ-Al_2O_3, de temperatură joasă, impurificată cu amorf, în scopul reglării texturii şi al obţinerii de Al_2O_3 cu grad de cristalizare mare [5]. În alte cazuri, s-au supus tratamentului hidrotermal γ-Al_2O_3 şi α-Al_2O_3 urmărindu-se mărirea stabilităţii termice cînd sînt utilizate ca suporţi catalitici în procese de temperatură înaltă [6].

Aşa cum s-a arătat, transformările de faze, ocazionate de tratamentul hidrotermal, s-au realizat pe alumină pulverulentă. În general, în aplicaţiile industriale, catalizatorii se utilizează sub formă de granule sferice sau cilindrice, de dimensiuni astfel alese, încît să permită „curgerea" unor efluenţi cu vitezele necesare procesului. Pe lîngă această cerinţă, granulele trebuie să fie suficient de rezistente la compresie, încît să suporte greutatea întregului strat, fără modificarea formei iniţiale.

Din literatura de specialitate, ca şi din experienţa proprie, se cunoaşte faptul că trihidraţii de alumină, cu structură gibbsitică, bayeritică sau monohidraţi de tip boehmit, cu grad de cristalizare ridicat, respectiv cu cristalite mari, se formează greu, în general fiind nevoie de adăugarea unor lianţi, care, pe lîngă efectul pozitiv de lipire, au şi unul negativ de modificare a structurii şi a fazelor prezente în granule.

În sensul celor arătate, apare ca deosebit de interesant un studiu de extindere a lucrărilor menţionate în nota I la modificările de fază, în granule prefabricate, din materiile prime menţionate.

Partea experimentală

Cercetările din cadrul acestei lucrări s-au efectuat utilizînd granule cilindrice, cu diametrul de 1,5—6 mm şi lungime variabilă (nu mai mare de 6,5 mm), formate prin extrudere, după uscare sau calcinare.

Din punctul de vedere al compoziţiei de fază, s-au luat în considerare următoarele compoziţii:

D — amestec de alumină trihidrat de tip bayerit cu monohidrat de tip pseudoboehmit;

E — amestec de alumină amorfă, preparată din carbonat şi monohidrat de tip pseudoboehmit;

F — monohidrat de tip pseudoboehmit cu trihidrat microcristalin.

Tratarea hidrotermală a acestor tipuri de granule s-a făcut în două tipuri de utilaje: în autoclave de mici dimensiuni (200 cm³), plasate în baie de aer termostată, sau într-o autoclavă mare (4 l), cu încălzire reglabilă directă.

În cazul autoclavelor mici, proba a fost depusă pe fundul recipientului, iar apa pentru tratament a fost introdusă într-un vas plasat deasupra, totul fiind închis etanş. În utilajul mare, apa lichidă a fost introdusă în autoclavă, iar granulele într-un coş de plasă de sîrmă plasat în spaţiul de deasupra.

Aceste măsuri de precauţie au fost necesare datorită faptului că unele tipuri de granule nu sînt stabile în contact cu apa lichidă. Din acest motiv, uneori, cînd utilajele nu s-au manevrat îngrijit, stropi de apă au dus la alterarea formei unora dintre granulele mai apropiate de sursa de apă.

În tabelele 1 şi 2 se prezintă: caracteristicile texturale ale granulelor înainte de efectuarea tratamentului hidrotermal şi condiţiile de tratament hidrotermal cu indicarea tipului de aparat utilizat.

Din valorile prezentate în tabelul 1, rezultă că cele trei tipuri de granule care au fost considerate ca precursori pentru efectuarea studiului, pe lîngă caracteristicile diferite din punct de vedere structural, condiţionate de metodele de preparare, au şi caracteristici texturale diferite.

Astfel, dacă între proba *D* şi *F* diferenţele la valorile suprafeţei specifice şi ale volumului porilor, în domeniul 300—75 000 Å, sînt nesemnificative, acestea, comparate cu aceleaşi caracteristici ale probei *F*, sînt foarte importante, respectiv proba *F*, practic, nu are pori în domeniul suscitat, iar suprafaţa specifică este abia 2/3 din cea a celorlalte două probe.

Alte deosebiri se vor comenta cu ocazia examinării caracteristicilor, după tratamentul hidrotermal.

După cum rezultă din valorile prezentate în tabelele 1 şi 2 s-au studiat două categorii de precursori uscaţi şi calcinaţi (în domeniul de temperatură 300—550°C utilizat, în general, pentru tratamentul catalizatorilor preparaţi pe bază de alumină). Temperaturile la care s-a efectuat trata-

Tabelul 1

CARACTERISTICILE TEXTURALE ALE GRANULELOR ÎNAINTE DE TRATAMENT HIDROTERMAL

Nr. crt.	Caracteristici	Proba		
		D	*E*	*F*
1	Suprafaţa specifică, m^2/g	320	290	220
2	Volumul porilor în domeniul de rază 0—300 Å, cm^3/g	0,33	0,48	0,35
3	Volumul porilor în domeniul de rază 300—75 000 Å, cm^3/g	0,22	0,31	0,07
4	Volumul total al porilor, cm^3/g	0,55	0,79	0,42
5	Distribuţia volumului porilor funcţie de rază, %			
	— micropori:			
	5—25 Å	68	45	50
	25—50 Å	17	32	38
	50—100 Å	8	13	8
	100—300 Å	7	10	4
	— macropori:			
	300—600 Å	7	8	40
	600—10^3 Å	10	25	21
	10^3—$5 \cdot 10^3$ Å	74	60	39
	5.10^3—10^4 Å	7	5	0
	10^4—$7{,}5 \cdot 10^4$ Å	2	2	0

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE TRATAMENT HIDROTERMAL

Nr. crt.	Număr probă	Pretratament	Condiții de tratament hidrotermal		
			temperatură, °C	timp, h	tip autoclavă
		Probe tip D			
1	62	uscate la 110°C	200	5	mică (a)
2	58	uscate la 110°C	240	1	mare (A)
3	59	uscate la 110°C	250	3	mică (a)
4	68	uscate la 110°C	250	4	mică (a)
5	79	uscate la 110°C	250	5	mică (a)
6	80	calcinate 2 h, 300°C	230	3	mică (a)
7	73	calcinate 4 h, 550°C	260	2	mică (a)
8	61	calcinate 2 h, 400°C	200	5	mică (a)
9	66	calcinate 2 h, 400°C	250	5	mică (a)
10	74	calcinate 2 h, 450°C	270	5	mică (a)
		Probe tip E			
11	51	uscate la 110°C	200	2	mare (A)
12	63	uscate la 110°C	200	5	mică (a)
13	57	uscate la 110°C	250	3	mare (A)
14	78	calcinate 4 h, 550°C	250	5	mică (a)
		Probe tip F			
15	65	uscate la 110°C	200	5	mică (a)
16	67	uscate la 110°C	250	5	mică (a)
17	52	calcinate 4 h, 550°C	200	2	mare (A)
18	77	calcinate 4 h, 550°C	250	3	mică (a)
19	53	calcinate 4 h, 550°C	250	4	mare (A)
20	75	calcinate 4 h, 450°C	270	5	mică (a)

mentul hidrotermal au fost cuprinse între 200 și 270°C, iar durata a variat de la 1 la 5 h.

După deschiderea autoclavelor, probele tratate în condițiile prezentate au avut aspect diferit, după cum înainte de autoclavizare au fost numai uscate sau și calcinate.

Probele calcinate și-au păstrat integral forma și caracteristicile mecanice, în timp ce probele uscate, la zona situată spre sursa de apă, au fost parțial degradate (lipite sau sparte).

După scoaterea din autoclave, granulele au fost uscate în etuvă la 110°C, după care au fost analizate din punctul de vedere al structurii. O parte din fiecare probă a fost calcinată la 550°C și analizată structural și textural.

În tabelul 3 se prezintă compoziția de fază a probelor din cele trei categorii *D*, *E*, *F*, după tratamentul hidrotermal, compoziție rezultată prin difracția de raze X.

Pe lîngă fazele cristaline formate, s-a indicat și dimensiunea cristalelor.

După cum s-a afirmat anterior, pentru a putea fi utilizate în procese catalitice, aluminele tratate hidrotermal se calcinează, pentru transformarea structurală spre forma activă. În general, această operație s-a făcut în cuptor cu mufă, la temperatura de 550°C. În tabelul 4 se prezintă caracteristicile structurale ale celor 3 tipuri de probe studiate.

Tabelul 3

COMPOZIȚIA DE FAZĂ A GRANULELOR DE ALUMINĂ DUPĂ TRATAMENT HIDROTERMAL

Nr. crt.	Nr. probă	Pretratament	După tratament hidrotermal	
			compoziția de fază	dimensiunea medie a cristalitelor, Å
		Probe tip D		
1	62	uscate la 110°C	boehmit	50
			bayeritt (cca. 7%)	—
2	58	uscate la 110°C	boehmit	60
3	59	uscate la 110°C	boehmit	70
4	68	uscate la 110°C	boehmit	146
5	79	uscate la 110°C	boehmit	142
6	80	calcinate la 300°C	boehmit	59
			η,γ-Al_2O_3	—
7	73	calcinate la 550°C	η,γ-Al_2O_3	49
			boehmit	1 000
8	61	calcinate la 400°C	boehmit	132
9	66	calcinate la 400°C	boehmit	214
10	74	calcinate la 450°C	boehmit	5 000
		Probe tip E		
11	51	uscate la 110°C	boehmit	40
12	63	uscate la 110°C	boehmit	45
13	57	uscate la 110°C	boehmit	85
14	78	calcinate la 550°C	boehmit	230
		Probe tip F		
15	65	uscate la 110°C	boehmit	62
16	67	uscate la 110°C	boehmit	91
17	52	calcinate la 550°C	η,γ-Al_2O_3	39
			boehmit (urme)	—
			pseudoboehmit (urme)	—
18	77	calcinate la 550°C	boehmit	50
			η,γ-Al_2O_3	—
19	53	calcinate la 550°C	boehmit	298
20	75	calcinate la 450°C	boehmit	5 000

Caracteristicile înscrise în tabel se referă la tipul structurii cristaline, dimensiunea medie a cristalitei, prin prezentarea dimensiunilor celulei elementare și a vacanțelor de tip octaedric din structură.

În acest fel, granulele de alumină rezultate în urma studiilor au fost foarte bine caracterizate în detaliu.

În tabelul 5 se prezintă caracteristicile texturale ale celor trei tipuri de probe studiate, după calcinarea finală (activare termică). Sînt date, în ordine succesivă, valorile suprafeței specifice, volumul porilor în două domenii de măsură, precum și volumul total, distribuția volumului microporilor (determinată din izotermele de adsorbție—desorbție) și al macroporilor (determinată din penetrația cu mercur) în funcție de rază, din această distribuție fiind calculată raza medie a porilor, și indicații asupra tratamentului preliminar.

Toate aceste determinări au fost efectuate pe granule rezultate după activarea termică, pornind de la precursori uscați sau calcinați, tratați hidrotermal.

Tabelul 4

STRUCTURA GRANULELOR DE ALUMINĂ DUPĂ CALCINARE (TRATAMENT TERMIC DE ACTIVARE)

Nr. crt.	Nr. probă	Compoziţie de fază	Dimensiunea celulei elementare cubice			Dimensiunea medie a cristalitelor	Rh	Vacanţe de tip octaedric, %
			θ (400)° θ (440)°	d(400) Å d(440) Å	a(400) Å a(440) Å	$\overline{D}_{(400)}$ Å $\overline{D}_{(440)}$ Å		
	D							
1	62	η,γ-Al_2O_3	23,00 33,50	0,971 1,395	7,88 7,89	41 45	1,24	62
2	59	η,γ-Al_2O_3 ($\gamma > \eta$)	23,00 33,59	1,971 1,395	7,88 7,87	49 57	1,32	78
3	79	γ-Al_2O_3 preponderent	23,03 33,52	1,958 1,394	7,87 7,88	50 73	1,25	65
4	66	γ-Al_2O_3 preponderent	22,91 33,58	1,978 1,392	7,91 7,87	56 65	1,33	80
5	74	γ-Al_2O_3 preponderent	22,94 33,61	1,976 1,391	7,90 7,87	65 69	1,21	57
	E							
6	63	η,γ-Al_2O_3	23,13 33,51	1,960 1,395	7,84 7,89	37 44	1,16	47
7	78	η,γ-Al_2O_3 ($\gamma > \eta$)	22,88 33,46	1,981 1,397	7,92 7,90	57 60	1,30	74
	F							
8	65	η,γ-Al_2O_3	23,11 33,55	1,962 1,392	7,85 7,68	45 51	1,17	49
9	53	γ-Al_2O_3 preponderent	29,91 33,54	1,978 1,394	7,91 7,88	56 56	1,33	80
10	75	γ-Al_2O_3 preponderent	22,96 33,55	1,974 1,393	7,89 7,88	50 67	1,15	46

Discuţii

Aşa cum s-a arătat în prima parte a lucrării, s-au utilizat trei tipuri de precursori granulaţi, în care fazele cristaline au fost: trihidrat de tip bayerit, alumină amorfă şi cantităţi variabile de pseudoboehmit. Granulele cu aceste compoziţii au fost uscate şi apoi tratate hidrotermal.

Analizarea lor prin difracţie de raze X a arătat că tratarea lor la 200—250°C, timp de 1—5 h, cu vapori de apă la presiune autogenă, le transformă integral în boehmit cu cristalite de dimensiuni ce cresc, odată cu creşterea timpului şi temperaturii de efectuare a tratamentului (tabelul 3).

La o singură probă, nr. 62, tratată hidrotermal, la o temperatură mai scăzută, se mai regăseşte din compoziţia de fază iniţială o cantitate redusă, circa 7% de alumină trihidrat de tip bayerit.

În probele precalcinate la 300—550°C, alături de boehmit sînt prezente şi fazele η, γ-Al_2O_3, la probele 73 şi 52 ajungînd să se depăşească proporţia de monohidrat. În acest caz, fiind un proces de rehidratare, durata de 2 h nu a fost suficientă pentru transformarea de fază în toată masa solidului.

Se remarcă faptul că, prin tratament hidrotermal, la temperaturi de 250—270°C, şi la o durată de 5 h se formează boehmit cu o dimensiune a cristalitei deosebit de mare, de 200—5 000 Å.

Activarea termică finală (calcinarea) a dus la o altă transformare de fază, respectiv, din boehmit, s-au format aluminele active de temperatură joasă. Din punct de vedere cristalografic, atît η-Al_2O_3 rezultată din descompunerea bayeritului sau nordstranditului, cît şi γ-Al_2O_3, obţinută din boehmit, au reţele tetragonale spinelice deformate, deosebindu-se structural prin caracterul tetragonal mai slab al η-Al_2O_3. Modelele lor de difracţie de raze X sînt foarte apropiate (η-Al_2O_3 are linii cu intensităţi mai slabe) şi deseori sînt greu de deosebit.

Datorită faptului că la majoritatea diagramelor au rezultat maxime de difracţie bine conturate, înalte şi ascuţite, s-a apreciat că în structura cristalină este preponderentă faza γ-Al_2O_3. În tabelul 4

Tabelul 5

CARACTERISTICILE TEXTURALE ALE GRANULELOR DUPĂ CALCINARE (ACTIVARE TERMICĂ)

Nr. crt.	Tip	Nr. probă	S, sp, m^2/g	Volum pori, cm^3/g			Distribuție volum pori, % Å				Distribuție volum macropori, % Å					$R \cdot m.$, Å	Tratament preliminar	Obs.
				0–300 Å	300 — $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ Å	total	5–25	25–50	50–100	100–300	300–600	600–10^3	10^3–$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$–10^4	10^4–$7{,}5 \cdot 10^4$			
1	*D*	62	167,0	0,244	0,210	0,454	44,5	38,2	9,8	7,5	13,8	3,4	81,1	0,0	1,8	69,2	uscare	
2	*D*	58	42,7	0,396	0,245	0,641	10,7	42,2	21,8	25,8	8,2	2,7	70,0	11,8	7,3	89,8	uscare	
3	*D*	59	131,6	0,374	0,249	0,623	5,9	27,1	41,8	25,2	6,5	12,9	62,9	16,1	1,6	119,7	uscare	
4	*D*	68	83,8	0,202	0,135	0,337	14,1	37,6	22,4	25,9	7,8	11,0	68,7	9,4	3,1	80,4	uscare	
5	*D*	79	89,1	0,351	0,059	0,410	3,8	19,9	62,0	14,3	20,5	10,5	58,7	3,4	6,9	92,1	uscare	
6	*D*	80	179,5	0,378	0,213	0,591	32,0	27,0	19,6	21,4	10,7	8,9	75,9	2,7	1,8	65,9	calcinare	
7	*D*	73	195,3	0,361	0,124	0,485	39,6	31,3	18,0	11,1	18,6	30,5	47,5	1,7	1,7	48,3	calcinare	
8	*D*	61	114,9	0,231	0,313	0,544	39,1	29,8	16,1	15,0	11,8	14,7	27,9	30,9	14,7	109,7	calcinare	agent porogen
9	*D*	66	75,2	0,178	0,396	0,574	22,8	14,3	19,6	43,3	14,2	2,1	19,2	57,4	7,1	152,8	calcinare	agent porogen
10	*D*	74	54,3	0,055	0,578	0,633	64,6	4,0	6,2	25,2	12,1	12,1	67,6	4,9	3,3	233,0	calcinare	agent porogen
11	*E*	51	178,3	0,441	0,351	0,793	12,8	34,7	27,8	24,8	84,3	7,2	2,9	5,0	0,7	88,9	uscare	
12	*E*	63	172,3	0,369	0,351	0,720	18,4	30,6	42,0	9,0	83,9	5,4	8,0	0,0	2,7	90,4	uscare	
13	*E*	57	118,2	0,329	0,376	0,705	1,2	45,3	23,9	29,6	17,2	34,5	44,8	2,1	1,4	119,3	uscare	
14	*E*	78	101,3	0,264	0,507	0,771	15,6	24,6	26,6	33,1	24,2	35,2	36,4	1,2	3,0	152,2	calcinare	
15	*F*	65	148,3	0,325	0,051	0,376	13,3	57,9	23,2	5,5	45,0	5,0	30,0	15,0	5,0	51,4	uscare	agent porogen
16	*F*	67	112,1	0,376	0,048	0,424	8,5	22,9	50,6	17,9	47,6	4,6	24,0	19,0	4,8	67,0	uscare	agent porogen
17	*F*	52	192,6	0,481	0,052	0,533	2,5	78,2	16,0	2,6	19,9	30,2	44,9	0,0	5,0	55,3	calcinare	
18	*F*	77	158,8	0,414	0,032	0,446	10,7	63,1	18,0	9,3	31,3	6,0	44,0	12,7	6,0	56,1	calcinare	
19	*F*	53	76,2	0,226	0,365	0,591	15,9	13,7	21,8	48,6	86,3	9,0	4,8	0,0	0,0	59,4	calcinare	
20	*F*	75	65,1	0,083	0,536	0,619	51,6	10,2	18,5	19,7	13,8	33,3	50,8	0,8	1,2	187,3	calcinare	agent porogen

se prezintă detaliat caracteristicile celulei elementare a fazei cristaline, dimensiunea medie a cristalitelor şi defectele de structură menţionate ca „vacanţe de tip octaedric''. Comparînd datele din tabelele 3 şi 4, se observă o bună corelaţie între caracteristicile structurale ale aluminei active şi ale boehmitului în dependenţă de condiţiile tratamentului hidrotermal. Probele care au avut o compoziţie de fază constituită din boehmit foarte bine cristalizat au condus la o alumină activă cu structură γ-Al_2O_3 cu dimensiunea medie a cristalitelor mare, de pînă la 60—70Å. În cazul unui tratament hidrotermal insuficient care a condus la un boehmit slab cristalizat, cu dimensiunea medie a cristalitelor mică sau la o transformare incompletă a bayeritului, structura aluminei este definită ca amestec η,γ-Al_2O_3, cu o dimensiune medie a cristalitelor de numai circa 40 Å.

Trecînd la comentarea rezultatelor experimentale obţinute, adică la modificarea texturii în urma tratamentului hidrotermal şi a calcinării de activare, se constată modificări esenţiale.

Astfel, în cazul probelor *D*, dacă acestea aveau la început o suprafaţă specifică de 320 m^2/g, după tratamentele termice aceasta s-a redus drastic. În cazul probelor uscate şi tratate hidrotermal la temperatură moderată sau o durată scurtă, suprafaţa specifică s-a redus la 167—131 m^2/g, în timp ce la probele tratate, la o temperatură mai ridicată (250°C) şi o durată mai mare (5 h), suprafaţa rezultată după tratamente a ajuns la circa 85 m^2/g.

Este foarte interesant de remarcat faptul că scăderea suprafeţei specifice nu s-a făcut pe seama porilor în domeniul razelor 0—300 Å, al căror volum a rămas practic neschimbat. În schimb, scăderea suprafeţei specifice se corelează cu deplasarea maximului distribuţiei volumului microporilor spre raze mai mari. Astfel, dacă, iniţial, circa 70% din volum era format din pori cu rază sub 25 Å, la proba 62 procentul scade la 45%, iar prin accentuarea tratamentului hidrotermal maximul se deplasează în domeniul 25—50 Å, ajungînd la proba 79 ca 62% din volum să fie format din pori cu rază de 50—100 Å.

Volumul macroporilor cu raze între 300 şi 75 000 Å prezintă o tendinţă de scădere pe măsura măririi duratei tratamentului hidrotermal, de la valori de peste 0,20 la 0,06 cm^3/g, în cazul probei 79.

În ceea ce priveşte repartiţia după rază, fără excepţie, aceasta nu a fost afectată, toate probele avînd maximul în domeniul razelor 1 000—5 000 Å.

Din valorile prezentate în tabelul 5, s-a calculat o rază medie a porilor, care a variat în general între 70 şi 120 Å.

Trecînd la examinarea texturii probelor tratate hidrotermal după calcinare, rezultă modificări asemănătoare, evidenţiate în primul rînd prin scăderea suprafeţei specifice.

Astfel, la proba 61, chiar la o temperatură de 200°C a tratamentului hidrotermal, suprafaţa se reduce de circa 3 ori, ajungînd la 114 m^2/g.

Prin accentuarea tratamentului — 5 h la o temperatură de 270°C — ,s-a ajuns la o scădere spectaculoasă a valorii suprafeţei în cazul probei 74, de 54 m^2/g. Probele 80 şi 73 îşi menţin o suprafaţă specifică relativ mare, fapt ce se corelează cu prezenţa fazelor active η, γ-Al_2O_3 în structură după autoclavizare. Şi din aceste date rezultă că o durată a tratamentului hidrotermal de 2—3 h nu este suficientă pentru rehidratarea totală la boehmit.

Spre deosebire de probele uscate, comentate anterior, scăderea suprafeţei specifice la probele precalcinate înaintea tratamentului hidrotermal este acompaniată de reducerea volumului microporilor; în cazul probei 74, reducerea este drastică, de la circa 0,30 la 0,06 cm^3/g. Această modificare se poate explica prin mărimea deosebită a cristalitelor produsului rezultat din tratamentul hidrotermal.

Repartiţia volumului microporilor după rază suferă, de asemenea, aceeaşi diminuare a maximului din domeniul 5—25 Å şi o deplasare a acestuia spre domeniul cu raze mari — la proba 66, cu suprafaţa specifică de 75 m^2/g şi volum de micropori de 0,18 cm^3/g, 43% din volum este situat la raze de 100—300 Å.

În cazul porilor mari, aceştia se situează cu preponderenţă în domeniul 10^3—5.10^3 Å. Valorile mari ale volumului macroporilor al ultimelor trei probe se pot explica prin introducerea în granule a unor agenţi generatori de pori. Corelat cu acestea, s-au obţinut şi raze medii deosebit de mari, de pînă la 233 Å. În toată seria, sensul de creştere a razei medii a fost determinat şi de condiţiile tratamentului hidrotermal. Astfel, probele tratate o durată redusă au raza medie de 50—60 Å, iar pe măsura accentuării severităţii tratamentului aceasta creşte gradat de la 110 la 233 Å.

Trecînd mai departe, se comentează modificările texturale ale probelor de tip *E* din precursor, amestec de alumină amorfă şi pseudoboehmit, tratate hidrotermal şi calcinate.

Avînd în vedere tratamentul mai blînd şi structura precursorului, transformările texturale au fost moderate. La probele 51 şi 63 tratate la 200°C suprafaţa specifică a scăzut cu circa 40%, de la 290 la circa 175 m^2/g, paralel cu scăderea volumului microporilor şi deplasarea maximului distribuţiei de la raze de 5—25 Å în domeniul 25—50 Å. Mai accentuată este modificarea texturii probei 78, precalcinată şi autoclavizată 5 h la 250°C: suprafaţa specifică şi volumul microporilor s-au redus la 101 m^2/g şi, respectiv, 0,26 cm^3/g, iar volumul macroporilor şi raza medie a porilor au crescut la 0,51 cm^3/g şi, respectiv, 152 Å.

În continuare, se comentează rezultatele obţinute la tratamentul probelor de tip *F*, preparate din precursor alumină monohidrat de tip pseudoboehmit, conţinînd cantităţi relativ mici de trihidrat.

În cazul probelor uscate înainte de tratament, în funcţie de temperatură, suprafaţa specifică se reduce de la 220 m^2/g la 148 şi, respectiv, 112 m^2/g, odată cu creşterea temperaturii de la 200 la 250°C. În ceea ce priveşte volumul porilor în domeniul 0—300 Å şi 300—75 000 Å, se constată că în urma tratamentului hidrotermal nu se produc modificări importante, deşi în ambele cazuri în compoziţia granulelor s-a introdus un agent porogen.

La probele calcinate înainte de tratamentul hidrotermal, se constată transformări importante — se produc modificări semnificative atît ale suprafeţei specifice, cît şi ale volumului porilor şi distribuţiei în funcţie de rază.

Ca şi în cazul probelor de tip *D*, precalcinate, transformările se corelează cu gradul de rehidratare a fazelor active η,γ-Al_2O_3 la boehmit. La o temperatură şi durată reduse, se regăseşte alumină activă în amestec cu boehmit microcristalin (proba 77) sau chiar aceasta este componentul majoritar (proba 52). În consecinţă, suprafaţa acestor probe a scăzut puţin, uneori nesemnificative la 159 şi 192 m^2/g; aceasta a fost însoţită de apariţia unui maxim net al distribuţiei microporilor la raze de 25—50 Å.

Creşterea duratei tratamentului cu o oră sau a temperaturii cu 20°C a fost suficientă pentru formarea unui boehmit foarte bine cristalizat. Transformările de fază au avut ca efect şi modificări importante ale texturii — reducerea drastică a suprafeţei şi volumului microporilor. La proba 53, suprafaţa a scăzut la 76 m^2/g şi volumul microporilor la 0,23 cm^3/g. Interesant este faptul că s-a produs şi o creştere a macroporilor parţial prin deplasarea gradată a distribuţiei microporilor spre raze mai mari. Maximul distribuţiei se situează în regiuni învecinate pentru cele două domenii între 100 şi 300 Å şi, respectiv, 300—600 Å. La proba 75, caracterizată prin dimensiuni neobişnuit de mari ale cristalitelor, suprafaţa s-a redus în continuare la 66 m^2/g, iar volumul microporilor la 0,08 cm^3/g. Volumul macroporilor a crescut cu un ordin de mărime la 0,54 cm/g^3, parţial şi pe seama agentului porogen. Efectul global a fost o creştere spectaculoasă a razei medii de la 50—60 la 187 Å.

Concluzii

Studiul de tratare hidrotermală a aluminei a pus în evidenţă posibilitatea obţinerii boehmitului bine cristalizat din precursori granulaţi.

S-au supus tratamentului precursori preparaţi prin precipitare, avînd compoziţie de fază diferită: bayerit bine cristalizat, alumină amorfă în amestec cu pseudoboehmit şi pseudoboehmit conţinînd cantităţi reduse de trihidrat.

Dimensiunea medie a cristalitei de boehmit a variat în funcţie de condiţiile tratamentului hidrotermal şi de tratamentul termic preliminar autoclavizării.

În domeniul de temperaturi cuprinse între 200 şi 250°C, s-a obţinut boehmit cu valori ale dimensiunii medii a cristalitei între 50 şi 150 Å, în cazul probelor de alumină hidrat şi între 60 şi 300 Å, în cazul probelor calcinate. La acestea din urmă, prin creşterea temperaturii la 270°C, dimensiunea medie a cristalitei creşte cu un ordin de mărime.

Formarea boehmitului din alumine hidrat cu structură de tip bayerit sau pseudoboehmit se face prin eliminarea apei de structură pînă la un raport molar H_2O/Al_2O_3 de circa 1, iar în cazul aluminelor calcinate prin rehidratarea fazelor η γ-Al_2O_3. La o temperatură şi durată reduse ale tratamentului hidrotermal, se regăsesc fazele de bayerit şi, respectiv, η, γ-Al_2O_3.

Activarea termică a boehmitului obţinut prin autoclavizare conduce la alumine active cu structură γ-Al_2O_3, termostabilă, cu o dimensiune medie a cristalitei de pînă la 70 Å.

Tratamentul hidrotermal influenţează semnificativ textura aluminelor active şi este posibilă obţinerea unei game de suporţi şi catalizatori cu suprafaţă specifică între 55 şi 180 m^2/g, volum al microporilor de 0,06—0,48 cm^3/g şi al macroporilor de 0,03—0,58 cm^3/g.

Bibliografie

1. RUSSU, A. şi DIMA, M. Rev. Chim., (Bucureşti), **24**, nr. 6, 1973, p. 431.
2. TOMAYUKI, I., TAKANARI, M., KAICKI, I. şi YOSHINOBU, T. Appl. Catal., **6**, nr. 2, 1983, p. 165.
3. HAMMAN, U. şi KOTTER, M. Chem. Ing. Techn., **50**, nr. 6, 1984, p. 455.
4. CERTOV, V. M., TÎRINA, V. V. şi LIPKIND, B. A., J. Prikl, Him., **59**, nr. 2, 1986, p. 421.
5. ZELENŢOV, V. I. şi CERTOV, V. M. Him. Prom., **1**, 1984, p. 36.
6. KOMAROV, V. S., TRAFIMENCO, N. E. şi RATCO, A. I. Dokl. A.N. U.R.S.S., **30**, nr. 4, 1986, p. 340.

Intrat în redacţie: 9.XI.1988

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI LIANT PENTRU FINISAREA PIEILOR

Brevet R.S.R. nr. *95576*

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui liant pentru finisarea pieilor, rezistent la temperaturi scăzute.

Conform procedeului descris, se supune reacţiei de polimerizare semicontinuă, în emulsie, un amestec de monomeri constituit din 8—12% acid acrilic, 55—45% acrilat de butil, 25—30% acrilat de etil, 10—8% acrilonitril, 2—5% N-metilolacrilamidă, la temperatura de 80—85°C.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un liant acrilic stabil din punct de vedere chimic şi cu o bună stabilitate în timp;

— filmul realizat în condiţii standard este moale, elastic, nelipicios şi prezintă rezistenţă bună la solvenţi organici şi la călcare;

— filmul prezintă o bună aderenţă pe suport şi rezistenţă mărită la flexiuni repetate Bally.

Dosar nr. 123725
Data înregistrării: 16.06.86
Data publicării: 30.09.88

Int. Cl.[4]: CO8F220/18// CO8F2/32// CO8F12/08

Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice Mediaş.

Titular: Întreprinderea Chimică Rîşnov.

OCTAVIAN G. NEGRU

Transferul termic în stratul fix

II. Variația parametrilor transferului termic radial în funcție de criteriul Reynolds

C.Z.: 66.015.24

Sînt prezentate rezultatele experimentale obținute prin studierea transferului termic radial în straturi fixe formate din particule de catalizatori industriali. Prelucrarea datelor experimentale prin intermediul programelor de calcul, descrise în partea I-a a lucrării, a condus la evidențierea variației liniare a parametrilor λ_e și α_w în funcție de criteriul Reynolds. Pornind de la ecuațiile dreptelor $\lambda_e = f(Re_p)$ și $\alpha_w = f(Re_p)$ pentru diferite valori ale raportului d_p/d_t, s-au formulat două relații generale de calcul pentru determinarea parametrilor λ_e și α_w în funcție de valoarea raportului d_p/d_t și a criteriului Re_p.

The experimental results obtained by the study of the radial heat transfer in fixed beds made of industrial catalysts particles are presented. The processing of the experimental results by calculation programmes, described in the first section of the paper, has rendered evident the linear variation of the parameters λ_e and α_w according to the Reynolds criterion. Starting from the equations of the $\lambda_e = f(Re_p)$ and $\alpha_w = f(Re_p)$ lines, for different d_p/d_t ratios, two general calculation relations for the determination of the λ_e and α_w parameters, dependent on the d_p/d_t ratio and the Re_p criterion, have been formulated.

Представлены экспериментальные результаты, полученные при изучении радиальной теплопередачи в неподвижных слоях, образованных частицами промышленных катализаторов. Обработка экспериментальных данных посредством расчётных программ, описанных в 1-й части работы, привела к выявлению линейного изменения параметров λ_e и α_w как функций от критерия Рэйнолдса. Исходя из уравнений прямых $\lambda_e = f(Re_p)$ и $\alpha_w = f(Re_p)$ для различных значений соотношения d_p/d_t были сформулированы два общих расчётных соотношения для определения параметров λ_e и α_w в зависимости от значения соотношения d_p/d_t и критерия Re_p.

Într-un articol anterior [1], au fost prezentate o serie de considerații teoretice privind principalele modele matematice care descriu transferul termic radial în stratul fix, cu referire particulară la modelul pseudoomogen bidimensional cu doi parametri. A fost, de asemenea, descrisă o modalitate de calculare a parametrilor acestui model (conductivitatea termică efectivă, λ_e, și coeficientul de transfer termic la perete, α_w), bazată pe minimizarea unei funcții de eroare, *FOB*, care evaluează abaterea temperaturilor calculate (cu ajutorul parametrilor λ_e și α_w) în diferite puncte ale stratului fix, față de valorile temperaturilor măsurate experimental în punctele respective. Procesul de minimizare s-a realizat printr-o tehnică de optimizare neliniară (metoda COMPLEX) cuplată cu o explorare exhaustivă prealabilă a domeniului, în scopul cunoașterii formei generale a funcției *FOB* și reducerii duratei de calcul. Programele de calcul elaborate au fost utilizate pentru studierea unor straturi fixe formate din catalizatori folosiți la scară industrială. Seturile de temperaturi experimentale, cu ajutorul cărora s-au determinat parametrii λ_e și α_w, au fost obținute într-o instalație experimentală lucrînd în regim staționar.

* Nota I a apărut în Rev. Chim., București, 40, nr. 3, 1989, p. 244.

Dr. ing. OCTAVIAN GEORGE NEGRU, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectări în Industria Chimică — București.

1. Descrierea instalației industriale

Dintre variatele modalități de cercetare experimentală a proprietăților de transfer termic al stratului fix, mai des utilizate sînt următoarele:

— strat fix străbătut de un fluid, fluxul termic (perpendicular pe axa stratului) realizîndu-se între o manta exterioară de încălzire și o conductă cu circulație de apă rece, amplasată în axa stratului;

— strat fix străbătut de două curente paralele de gaz, de debite apropiate, dar avînd temperaturi diferite;

— introducerea în axa stratului fix a unui curent punctiform de gaz cu o temperatură mult diferită de cea a curentului principal;

— vehicularea unui curent de gaz printr-un strat fix încălzit din exterior.

În cadrul acestui studiu experimental, a fost folosită ultima metodă, respectiv, măsurarea profilului radial al unui strat fix încălzit din exterior și străbătut de jos în sus de un curent de gaz (aer).

S-a preferat această metodă, deoarece nu implică perturbarea curgerii fluidului în strat, precum și datorită rezultatelor remarcabile obținute anterior de alți cercetători care au utilizat-o.

La conceperea instalației, s-a optat pentru măsurarea temperaturii aerului la ieșirea din stratul fix, în scopul evitării

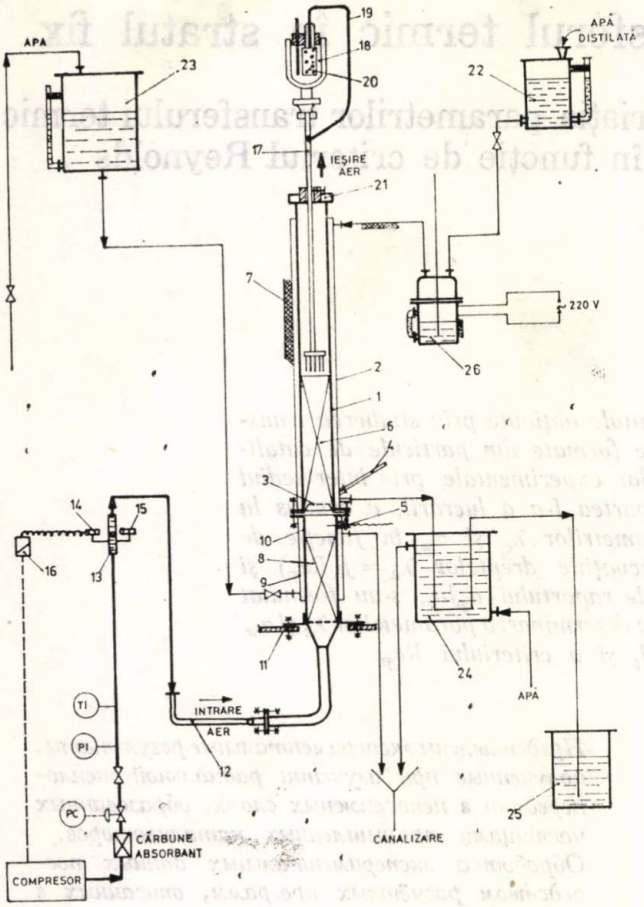


Fig. 1. Instalaţia experimentală pentru determinarea parametrilor transferului termic radial în stratul fix:

1 — coloană din cupru; *2* — manta din cupru; *3* — sită suport catalizator (din oţel inoxidabil); *4* — termometru pentru controlul temperaturii aburului/condensatului din mantaua coloanei; *5* — termocuplu pentru controlul temperaturii aerului; *6* — strat fix de catalizator; *7* — izolaţie manta; — *8* strat granular de liniştire; *9* — manta de răcire; *10* — tronson de ţeavă de cupru; *11* — suporţi sudaţi pe ţeava de cupru; *12* — racord flexibil; *13* — rotametru pentru măsurarea debitului de aer introdus în coloană; *14* — fotodiodă; *15* — sursă luminoasă; *16* — montaj electronic pentru cuplarea/decuplarea releului de pornire/oprire al compresorului; *17* — tijă-suport pentru termocuple; *18* — vas Dewar conţinînd joncţiunile reci ale termocuplelor (montat pe tija-suport); *19* — fascicul de termocuple; *20* — placă joncţiuni reci; *21* — dispozitiv de reglare a adîncimii de coborîre a tijei-suport termocuple şi de fixare a acesteia; *22* — vas tampon cu apă distilată pentru alimentare continuă generator de abur; *23* — vas tampon cu apă de răcire a mantalei inferioare a coloanei; *24* — bazin de răcire a condensatului; *25* — vas de colectare condensat; *26* — generator de abur.

perturbării de către dispozitivele de măsură a curgerii fluidului prin strat.

Instalaţia experimentală este formată, în principal, dintr-o coloană ce poate fi încărcată cu granule de catalizator, din sistemul de măsurare a temperaturilor aerului deasupra stratului, dintr-un sistem de alimentare cu aer, din generatorul de abur şi colectorul de condensat (fig. 1).

Coloana este compusă din două tronsoane îmbinate prin flanşe, permiţînd demontarea părţii superioare atunci cînd este necesară schimbarea catalizatorului pentru o nouă serie de determinări.

Tronsonul superior al coloanei este prevăzut cu o manta de încălzire cu abur care condensează, iar tronsonul inferior este răcit prin intermediul unei mantale prin care circulă apă (pentru menţinerea, la intrarea în strat, a unei temperaturi a aerului t_0, riguros constantă pe parcursul diferitelor determinări).

Ca material de execuţie a coloanei a fost ales cuprul datorită conductivităţii sale termice foarte bune, care permite o cădere de temperatură extrem de redusă prin peretele acesteia (diferenţa de temperatură dintre suprafaţa exterioară şi cea interioară a coloanei fiind sub nivelul de precizie al măsurătorilor, apreciat la circa $\pm 0{,}2°C$). Această cădere redusă de temperatură a permis ca, în ecuaţia transferului termic radial, temperatura peretelui, t_w, să fie considerată uniformă pe toată înălţimea coloanei şi egală cu temperatura condensatului din manta (măsurată cu un termometru de precizie).

La partea inferioară a tronsonului superior se montează o sită suport de susţinere a unui strat granular de liniştire, pentru asigurarea unui profil cît mai uniform al vitezei aerului la intrarea în strat.

Sistemul de măsurare a temperaturilor este format din: tija suport a termocuplelor (cu dispozitivele de fixare la diferite înălţimi şi posibilităţi de rotire la 90°); ansamblul celor 13 termocuple (12 înseriate, două cîte două şi unul singular) inclusiv placa joncţiunilor reci şi comutatorul multiplu; bucşa de fixare a termocuplelor; vasul Dewar în care se menţine, la temperatură constantă (apropiată de 0°C), placa joncţiunilor reci (fig. 2).

Termocuplele au fost confecţionate din sîrmă de cupru emailată şi de constantan. Dimensiunea redusă a joncţiunii calde a permis amplasarea unui număr relativ mare de puncte de măsură (7 puncte pe o rază de 30 mm a stratului fix).

Sistemul de alimentare cu aer include un compresor, vasul tampon şi un sistem de reglare fină a presiunii din acest vas. Principiul sistemului de reglare constă în activarea unui circuit conţinînd o fotodiodă, de către o sursă luminoasă punctiformă; activarea se realizează la coborîrea flotorului rotametrului sub diviziunea fixată pentru debitul corespunzător determinării respective, iar impulsul electric al fotodiodei comandă, după amplificare, pornirea compresorului. În felul acesta s-a asigurat alimentarea coloanei cu un debit de aer, practic, constant pe parcursul efectuării determinărilor (o precizie de $\pm 2-3\%$, în funcţie de valoarea debitului de aer).

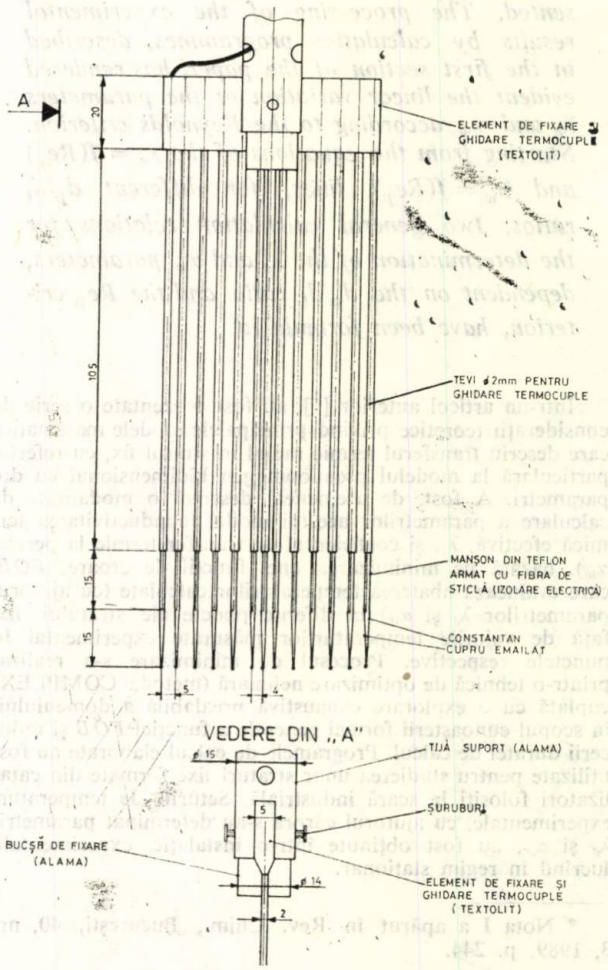


Fig. 2. Ansamblul termocuplelor (zona joncţiunilor calde, corespunzătoare punctelor de măsură a temperaturii aerului la ieşirea din stratul fix).

2. Modul de efectuare a determinărilor

Determinările profilelor de temperatură ale diferitelor straturi fixe au fost precedate de o serie de operaţiuni preliminare ca: etalonarea fiecărui termocuplu, cîntărirea granulelor de catalizator care au alcătuit fiecare strat fix, controlul umidităţii aerului etc. De asemenea, în scopul asigurării repetabilităţii măsurătorilor, s-au luat unele precauţii privind modul de realizare a fiecărui strat fix, prin turnarea în strat a unei cantităţi de granule corespunzînd unei înălţimi a stratului de 2—3 diametre de particulă, urmată de tasarea stratului pînă la atingerea înălţimii dorite. Realizarea straturilor formate din acelaşi tip de granule de catalizator, dar avînd înălţimi diferite, s-a efectuat prin completare cu granule, pornind de la înălţimea minimă spre înălţimea maximă, iar variaţia debitelor de aer, utilizate pentru diferite determinări, s-a realizat pornind tot de la debitul minim spre cel maxim.

Datorită existenţei unui strat adsorbant pe circuitul de alimentare cu aer, umiditatea remanentă la intrarea în stratul fix a fost neînsemnată şi nu a mai fost luată în consideraţie; în mod similar au fost neglijate diferenţele de densitate ale aerului în timpul diferitelor determinări, avînd în vedere variaţia destul de mică a presiunii atmosferice în perioada respectivă (date suplimentare privind consideraţiile de mai sus şi modul detaliat de efectuare a determinărilor sînt prezentate în lucrarea [2]).

Atingerea regimului staţionar pentru fiecare debit de aer s-a realizat în circa 90 de minute.

Determinările au constat în măsurarea temperaturilor medii ale unor cercuri concentrice cu axa stratului precum şi a celorlalte temperaturi necesare în calcul: temperatura aerului la intrarea în strat, t_0 şi temperatura peretelui, t_w.

Temperatura fiecărei zone circulare a fost obţinută prin calcularea mediei temperaturilor a 4 puncte de pe cerc, amplasate la 90° unul faţă de celălalt.

Programul experimental a avut drept obiect studierea proprietăţilor de transfer termic radial al unor straturi fixe formate din 3 catalizatori industriali (tabelul 1).

Tabelul 1

CARACTERISTICI PRINCIPALE ALE CATALIZATORILOR UTILIZAŢI (granule cilindrice)

Nr. crt.	Tipul catalizatorului	$\varnothing_{mediu}$, mm	h_{mediu}, mm	Densitatea în vrac, kg/m³	Densitatea intrinsecă a granulelor, kg/m³
1	Catalizator pentru hidrogenări (pe bază de $CuO + Cr_2O_3$)	3,3	3,5	1 690	2 600
2	Catalizator pentru conversia CO la temperatură joasă (pe bază de $CuO + ZnO$)	5,9	5,2	910	1 724
3	Catalizator pentru conversia CO la temperatură înaltă (pe bază de $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$)	10,2	10,7	1 400	2 174

Pentru fiecare tip de catalizator au fost efectuate determinări corespunzătoare la 3 înălţimi de strat, iar la fiecare înălţime s-au măsurat temperaturile în cazul a 4 debite de aer. În total, au fost obţinute 36 de serii de date experimentale (3 tipuri de catalizator × 4 înălţimi de strat × 4 debite de aer), fiecare set cuprinzînd 7 temperaturi.

3. Rezultatele obţinute

Prelucrarea valorilor temperaturilor experimentale s-a realizat prin intermediul celor două programe de calcul descrise în prima parte a lucrării [1]: „COMPLEX" combinat cu „Explorarea exhaustivă".

S-au obţinut o serie de valori — pereche ale parametrilor λ_e şi α_w, corespunzătoare minimelor funcţiei de eroare *FOB* (definită de relaţia 3 din lucrarea [1]), pentru fiecare înălţime de strat şi debit de aer. Valorile funcţiei de eroare în punctele de minim au fost destul de mici, ceea ce arată o foarte bună concordanţă între temperaturile calculate (cu parametrii respectivi) şi cele experimentale. Un exemplu, privind profilul temperaturilor experimentale şi calculate ale straturilor fixe formate din particule de catalizator pe bază de CuO + ZnO, este prezentat în figura 3.

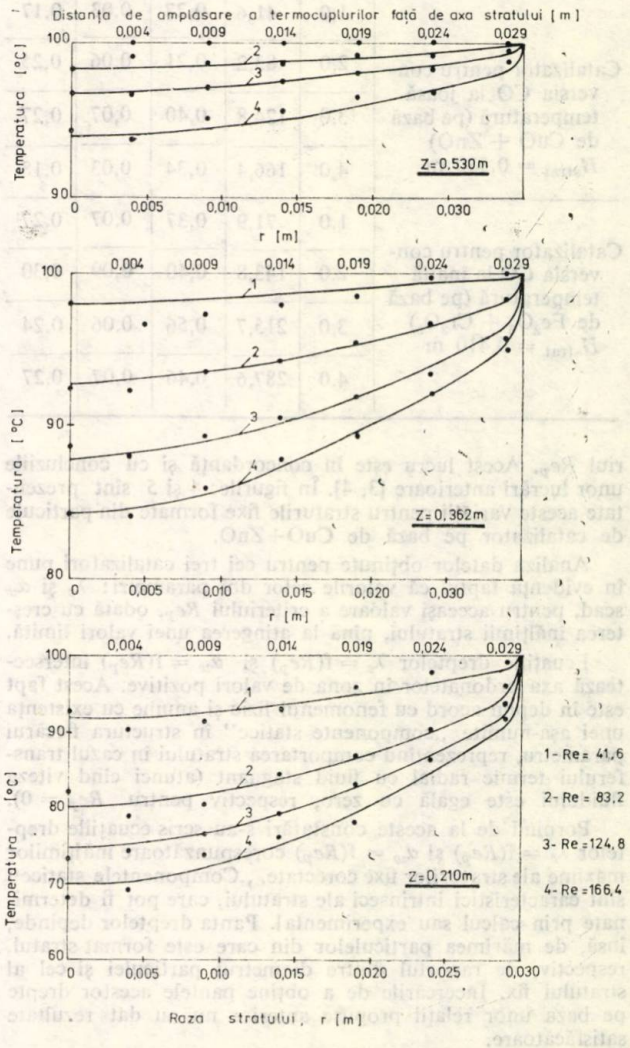


Fig. 3. Profilul radial al temperaturii (calculat şi experimental). Stratul fix format din particule cilindrice de catalizator pe bază de CuO+ZnO.

Analiza statistică a diferenţelor dintre temperaturile calculate şi cele măsurate experimental evidenţiază, de asemenea, o mare apropiere între aceste temperaturi (valorile reduse ale dispersiei şi abaterii standard). În tabelul 2 sînt prezentate valorile diferenţei medii de temperatură (pentru cele 7 cercuri concentrice ale unui strat fix), ale dispersiei şi abaterii standard, pentru înălţimile maxime ale straturilor studiate.

Urmărind modul de variaţie a parametrilor λ_e şi α_w (pentru acelaşi catalizator şi aceeaşi înălţime de strat) cu debitul de aer care străbate stratul, se constată că există o dependenţă liniară a acestor parametri, în funcţie de crite-

Tabelul 2

ANALIZA STATISTICĂ A DIFERENȚELOR ABSOLUTE DINTRE TEMPERATURILE CALCULATE (CU AJUTORUL PARAMETRILOR λ_e ȘI α_w) ȘI TEMPERATURILE MĂSURATE EXPERIMENTAL

Tipul catalizatorului utilizat la formarea stratului fix	Debitul de aer, m³/h	Re_p	DTM, °C	s_n^2	s_n, °C
Catalizator pentru hidrogenări (pe bază de Cu + Cr_2O_3) H_{strat} = 0,310 m	1,0	23,2	0,47	0,09	0,30
	2,0	46,4	0,92	0,35	0,59
	3,0	69,6	0,70	0,28	0,53
	4,0	92,8	0,82	0,29	0,54
Catalizator pentru conversia CO la joasă temperatură (pe bază de CuO + ZnO) H_{strat} = 0,530 m	1,0	41,6	0,27	0,03	0,17
	2,0	83,2	0,21	0,06	0,25
	3,0	124,8	0,40	0,07	0,27
	4,0	166,4	0,34	0,03	0,18
Catalizator pentru conversia CO la înaltă temperatură (pe bază de Fe_2O_3 + Cr_2O_3) H_{strat} = 0,410 m	1,0	71,9	0,37	0,07	0,27
	2,0	143,8	0,40	0,09	0,30
	3,0	215,7	0,56	0,06	0,24
	4,0	287,6	0,46	0,07	0,27

riul Re_p. Acest lucru este în concordanță și cu concluziile unor lucrări anterioare [3, 4]. În figurile: 4 și 5 sînt prezentate aceste variații pentru straturile fixe formate din particule de catalizator pe bază de CuO+ZnO.

Analiza datelor obținute pentru cei trei catalizatori pune în evidență faptul că valorile celor doi parametri: λ_e și α_w scad, pentru aceeași valoare a criteriului Re_p, odată cu creșterea înălțimii stratului, pînă la atingerea unei valori limită.

Ecuațiile dreptelor $\lambda_e = f(Re_p)$ și $\alpha_w = f(Re_p)$ intersectează axa ordonatelor în zona de valori pozitive. Acest fapt este în deplin acord cu fenomenul fizic și anume cu existența unei așa-numite „componente statice" în structura fiecărui parametru, reprezentînd comportarea stratului în cazul transferului termic radial cu fluid stagnant (atunci cînd viteza fluidului este egală cu zero, respectiv pentru $Re_p = 0$).

Pornind de la aceste constatări s-au scris ecuațiile dreptelor $\lambda_e = f(Re_p)$ și $\alpha_w = f(Re_p)$ corespunzătoare înălțimilor maxime ale straturilor fixe corectate. „Componentele statice" sînt caracteristici intrinseci ale stratului, care pot fi determinate prin calcul sau experimental. Panta dreptelor depinde, însă, de mărimea particulelor din care este format stratul, respectiv, de raportul dintre diametrul particulei și cel al stratului fix. Încercările de a obține pantele acestor drepte pe baza unor relații propuse anterior nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Din acest motiv, s-a căutat să se formuleze unele relații generale descriind variația celor doi parametri în funcție de Re_p, pornind de la datele experimentale care au condus la dreptele menționate mai sus (obținute pentru diferite valori ale raportului d_p/d_t).

Corelațiile s-au obținut prin încercări succesive asupra unui mare număr de tipuri de curbe. S-au exclus, rînd pe rînd, curbele prezentînd inflexiuni sau discontinuități, chiar dacă acestea au apărut în afara domeniului studiat. Relațiile deduse, verificate numai pentru $Re_p < 290$ și $0{,}055 \leqslant d_p/d_t \leqslant 0{,}17$, sînt:

— pentru calculul conductivității termice efective pe direcție radială, λ_e

$$\lambda_e = \lambda_e^0 + mRe_p \qquad (1)$$

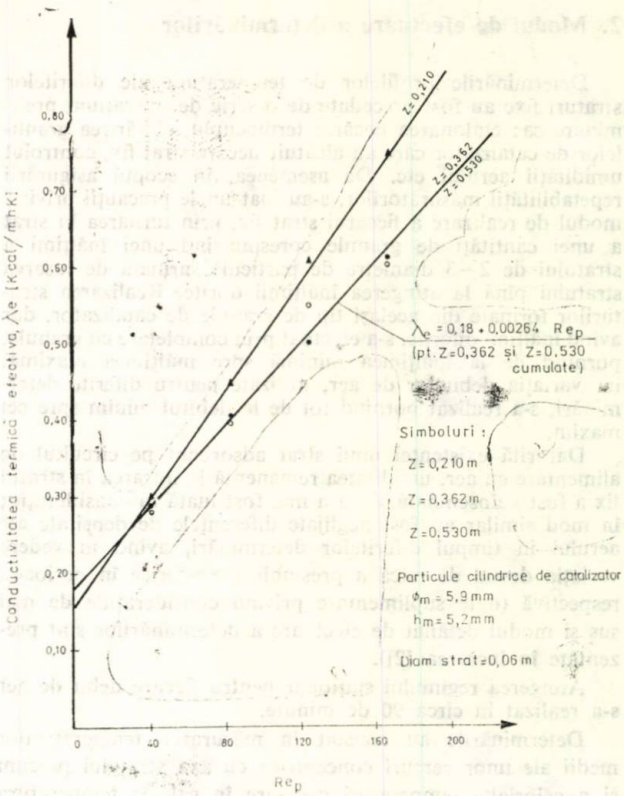


Fig. 4. Variația conductivității termice efective (λ_e) funcție de criteriul Re_p. Stratul fix format din catalizator pe bază de CuO+ZnO.

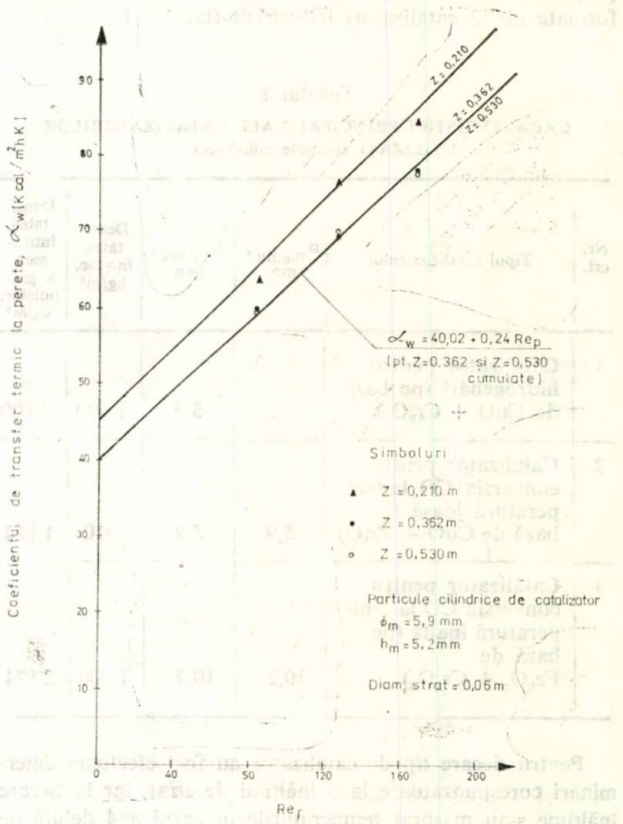


Fig. 5. Variația coeficientului de transfer termic la perete, α_w, funcție de criteriul Re_p. Stratul fix format din catalizator pe bază de CuO+ZnO.

unde:

λ_e^0 este conductivitatea termică efectivă a stratului fix cu fluid stagnant (nestrăbătut);

m — parametru depinzînd de raportul d_p/d_t;

$$m = 0{,}0022 + 0{,}20953 \left(\frac{d_p}{d_t}\right)^{2{,}666} \quad (2)$$

— pentru calculul coeficientului de transfer termic la perete, α_w

$$\alpha_w = \alpha_w^0 + kRe_p \quad (3)$$

unde:

α_w^0 este contribuţia statică a coeficientului de transfer termic la perete;

k — parametru depinzînd de inversul raportului d_p/d_t:

$$k = 0{,}1055 + 0{,}00164 \left(\frac{d_t}{d_p}\right)^{1{,}9} \quad (4)$$

Aceste relaţii pot servi la calcularea celor doi parametri λ_e şi α_w pentru sisteme lucrînd şi cu alte fluide decît aerul, sau la temperaturi mai ridicate. În acest caz, este necesar, desigur, să se ţină seama de caracteristicile fizice ale fluidului (sau ale amestecului de fluide), care intervin în calculul criteriului Re_p, precum şi de contribuţia radiantă a transferului.

Contribuţia radiantă poate fi calculată şi adăugată conductivităţii termice efective în modul descris într-o serie de lucrări cunoscute [6, 7].

Contribuţiile statice la transferul termic, λ_e^0 şi α_w^0 pot fi determinate experimental pentru fiecare tip de strat fix în parte. Există, de asemenea, relaţii de calcul pentru conductivitatea termică efectivă a stratului nestrăbătut, λ_e^0 [5, 6, 8, 9], şi pentru coeficienţii de transfer termic fluid-perete şi solid-perete [8].

Valorile astfel completate, ale conductivităţii termice efective şi ale coeficientului de transfer termic la perete, pot fi apoi introduse în relaţiile de dimensionare termică a reactoarelor catalitice în strat fix.

4. Concluzii

În cadrul acestei lucrări au fost prezentate rezultatele studiului efectuat asupra transferului termic radial, în straturi fixe formate din 3 catalizatori industriali şi străbătute de un curent de aer.

Programul experimental a condus la determinarea profilelor radiale de temperatură, la diferite înălţimi de strat şi debite de fluid.

Prin intermediul procesului de minimizare a unei funcţii de eroare, *FOB* (descriind abaterea temperaturilor calculate faţă de temperaturile experimentale în diferite puncte ale stratului), s-au obţinut valorile parametrilor λ_e şi α_w, care conduc la profilul radial de temperatură calculat, cel mai apropiat de temperaturile reale din strat. Procesul de minimizare s-a realizat cu ajutorul unor programe de calcul bazate pe metode de optimizare neliniară (COMPLEX cuplată cu Explorarea exhaustivă a domeniului).

Analiza variaţiei parametrilor λ_e şi α_w, pentru diferite straturi fixe şi la diferite debite de fluid, a arătat că între aceşti parametri şi criteriul Re_p există o dependenţă liniară.

Pornind de la ecuaţiile dreptelor $\lambda_e = f(Re_p)$ şi $\alpha_w = f(Re_p)$, pentru diferite valori ale raportului d_p/d_t, s-au obţinut două relaţii generale de calcul pentru determinarea conductivităţii termice efective a stratului pe direcţie radială (λ_e) şi a coeficientului de transfer termic la perete (α_w), valabile în domeniul: $Re_p < 290$ şi $0{,}055 \leq d_p/d_t \leq 0{,}17$.

Valorile astfel calculate ale parametrilor λ_e şi α_w pot fi utilizate în relaţiile de dimensionare a reactoarelor chimice în strat fix cunoscute din literatură.

Notaţii

d — diametru
DTM — diferenţa medie de temperatură dintre temperaturile experimentale şi cele calculate
FOB — funcţia de eroare
k — parametru în relaţia de calcul a coeficientului de transfer termic la perete (α_w)
m — parametru în relaţia de calcul a conductivităţii termice efective pe direcţie radială (λ_e)
Re — criteriul Reynolds
t — temperatura
s_n — dispersia ($n = 7$)
s_n^2 — abaterea standard a temperaturilor experimentale faţă de cele calculate

Simboluri

α_w — coeficientul de transfer termic la perete
λ_e — conductivitatea termică efectivă pe direcţie radială

Alţi indici

o — iniţial (la intrarea în strat)
p — particulă
t — strat fix

Bibliografie

1. NEGRU, O. G., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 3, 1989, p. 244
2. NEGRU, O. G., Teză de doctorat, Institutul Politehnic—Bucureşti, 1986.
3. LEROU, J. J. şi FROMENT, G. F., Chem. Eng. Science, 32, 1977, p. 853.
4. LEROU, J. J. şi FROMENT, G. F., Chem. Eng. J. **15**, 1978, p. 233.
5. ZEHNER, P. şi SCHLUNDER, E. U., Chem. Ing. Techn., **42**, nr. 14, 1970, p. 933.
6. ZEHNER, P. şi SCHLUNDER, E. U., Chem. Ing. Techn., **44**, nr. 23, 1972, p. 1303.
7. KUNII, D, şi SMITH, J. M., A.I.Ch.E.J. **6**, 1960, p. 71.
8. DIXON, A. G. şi CRESSWELL, D. L., A. I. Ch. E. J. **25**, nr. 4, 1979, p. 663
9. DIETZ, P. W., Ing. Eng. Chem. Fundam., **18**, nr. 3, 1979, p. 283.

Intrat în redacţie: 29.IV.1988

GHEORGHE SZEKELY

Reglarea automată a procesului de uscare a detergenților. Oportunitatea folosirii calculatoarelor de proces în conducerea instalației de uscare

C.Z.: 661.185:66.093.6

Sînt descrise anumite scheme de reglare automată a procesului de ardere a combustibililor și de uscare a detergenților. Principiile de bază ale circuitelor de reglare țin cont de reglări electronice cu aparate fabricate în R. S. România, fiind elaborate soluțiile tehnice. Se discută eficiența măsurării și a controlului tehnologic al parametrilor, folosind un calculator de proces și se prezintă unele scheme de principiu. Eficiența directă se apreciază luînd în considerare reducerea costurilor de materii prime, de energie și a forței de muncă.

Certain schemes of automatic control of the fuel burning and detergent hot drying process has been described. The basic principles of the control circuits take into account the electronic control realized on Romanian instruments. The thermal solutions have been elaborated. The efficiency of the measurement and control of the parameters is discussed ; a process computer has been used and certain principle schemes are presented. The efficiency may be considered provided that the costs of the raw materials, of the energy and of the labour are reduced.

Описаны некоторые схемы автоматического регулирования процессов горения топлив и сушки детергентов. Основные принципы схем регулирования применены с учётом производимых в СРР аппаратов для электронного регулирования, причём разработаны технические решения. Рассмотрена эффективность измерения и технологического контроля параметров с использованием ЭВМ и представлены некоторые принципиальные схемы. Непосредственная эффективность оценивается с учётом снижения стоимости сырья, энергии и рабочей силы.

Calitatea ridicată a produselor solicitate în instalațiile moderne de uscare, prin atomizare sub presiune, în turnuri, impune o foarte bună tehnică de măsură—reglare. În plus, în ultimii ani au crescut puternic costurile materiilor prime și energiei, de aceea este necesar, din punct de vedere tehnic și economic, să se utilizeze calculatoare de proces pentru optimizare.

Tratarea problemei

La analizarea posibilității și oportunității implementării calculatoarelor de proces, trebuie respectate următoarele cerințe [2, 3]:

— execuția microprocesorului în protecție capsulată rezistentă, în timp, la praf și trepidații, chiar dacă este amplasat într-o cameră de comandă izolată și climatizată;

— execuție cît mai robustă a microprocesorului, ca urmare a utilizării în flux continuu (fiabilitate ridicată);

— viteză de lucru a unității centrale suficient de ridicată pentru a asigura prelucrarea în timp util a informațiilor (avînd în vedere viteza de desfășurare a proceselor uzinale);

— existența unui sistem de programe care să asigure ierarhizarea pe nivele de priorități a prelucrării datelor legate de evoluția procesului.

Pe lîngă necesitatea unui echipament de calcul de nivel tehnic ridicat, conducerea automată a procesului implică existența unui echipament de interfață cu procesul, destinat obținerii continue a datelor. În figura 1 se prezintă o concepție de schemă tehnologică a procesului de uscare a detergenților cuprinzînd măsurătorile și comenzile parametrilor principali, care pot fi realizate cu un microprocesor.

Din schema tehnologică prezentată în figura 1, a rezultat schema bloc a circuitelor de reglare, detaliată de autor într-o lucrare anterioară [1].

Procesul de uscare este caracterizat prin parametrii mai importanți de intrare și de ieșire prezentați în tabelul 1.

Pentru realizarea constanței proprietăților produsului uscat se impun: temperaturi constante la intrarea și ieșirea aerului din turn; compoziție

Ing. GHEORGHE SZÉKÉLY, Întreprinderea de Detergenți — Timișoara.

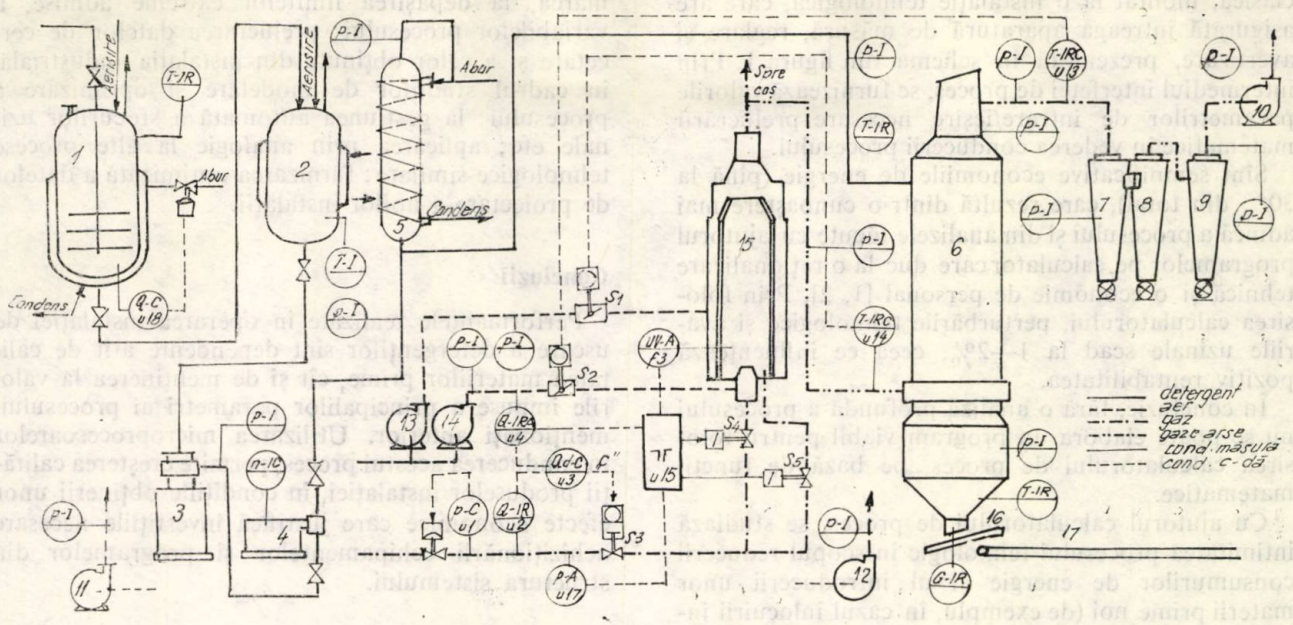


Fig. 1. Schema tehnologică:

1 — vas de preparare; *2* — vas cu sită; *3* — moară coloidală; *4* — pompa triplex de înaltă presiune; *5* — vas de şocuri; *6* — turn de uscare detergenţi „atomizor"; *7, 8, 9* — baterii de cicloane; *10* — exhaustor; *11* — exhaustor transport săruri; *12* — exhaustor transport pneumatic; *13* — ventilator aer de diluţie; *14* — ventilator aer primar (20°C); *15* — generator de gaze arse; *16, 17* — transportoare; *s1, s2* — clapete cu servomotor electric; *s3* — ventil cu acţionare electrohidraulică; *s4, s5* — ventile electromagnetice de blocare; *p* — presiune; *T* — temperatură; *Q* — debit; *UV* — radiaţii ultraviolete; *G* — greutate; *Qd* — diferenţă de debit; *n* — turaţie; *u* — aparat complex; *f* — traductor; *I* — indicare; *R* — înregistrare; *C* — reglare; *A* — semnalizare.

Tabelul 1

Parametri de intrare	Parametri de ieşire
1. Debitul de pastă de detergent	
2. Temperatura pastei	
3. Concentraţia pastei	
4. Temperatura de intrare a aerului cald	Conţinutul de apă în produs (determinat prin spectre IR)
5. Debitul total al aerului cald	Greutatea volumetrică * (determinată radiometric)
6. Aerul primar (debit, temperatură)	
7. Aerul secundar (debit, temperatură)	Proprietăţile de curgere ale prafului
8. Vacuumul în turn	Aglomerări limitate
9. Numărul duzelor	

* Greutatea volumetrică a detergenţilor granulaţi este expresia, consacrată în tehnologia detergenţilor, pentru desemnarea densităţii aparente.

chimică, temperatură şi concentraţie constante ale pastei de detergenţi (a slurry-ului) şi alţi parametri constanţi; într-un turn modern trebuie urmăriţi continuu circa 50 de parametri care influenţează desfăşurarea procesului.

Eficienţa economică a procesului este determinată de reglarea şi supravegherea acestor parametri.

Prin condiţionare — uscare, se obţin produse care conţin, de obicei, 10—12 componente precis dozate pe cîntare programate sau benzi de cîntărire în raporturile dorite între ele.

Dintre realizările pe plan mondial, referitoare la parametrii de ieşire, se menţionează metoda de determinare radiometrică a greutăţilor volumetrice şi măsurarea continuă a conţinutului de apă, cu ajutorul unui aparat de absorbţie în spectru IR [4, 5], pentru obţinerea unui produs uscat.

După evidenţierea tuturor parametrilor de intrare şi de ieşire este necesară corelarea lor prin relaţii matematice şi formularea unui model matematic al procesului. Diverşii parametri de intrare influenţează în mod diferit valorile greutăţilor volumetrice şi ale conţinutului de apă ale produselor. Conţinutul de apă din produse trebuie menţinut între limitele impuse de beneficiar.

O cantitate mai mare de apă reţinută în produs duce la economie de energie pentru evaporarea apei şi, prin înlocuire, la economie de sulfat de sodiu. Dozarea precisă a componentelor, respectînd normativele de consum poate duce la economii însemnate (evitarea supradozării componentelor).

În figura 2 este prezentată schema bloc-generală a structurii şi funcţionării unui calculator de proces folosit la uscarea detergenţilor. Schema reprezintă funcţionarea unui calculator de proces, în concepţie

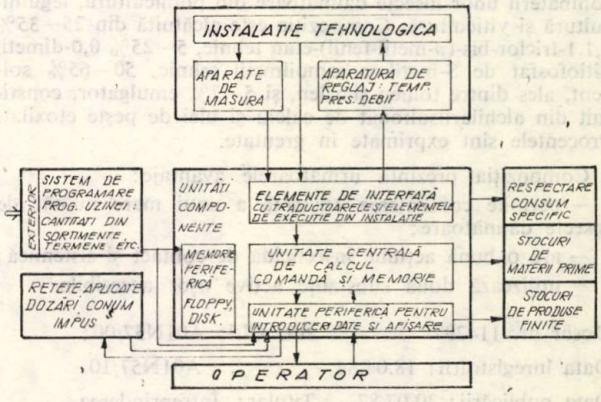


Fig. 2

clasică, montat la o instalaţie tehnologică, care are asigurată întreaga aparatură de măsură, reglare şi avertizare, prezentată în schema din figura 1. Prin intermediul interfeţei de proces, se furnizează valorile parametrilor de intrare/ieşire necesare prelucrării matematice în vederea conducerii procesului.

Sînt semnificative economiile de energie (pînă la 30% din total), care rezultă dintr-o cunoaştere mai adîncă a procesului şi din analizele făcute cu ajutorul programelor pe calculator care duc la o raţionalizare tehnică şi o economie de personal [1, 2]. Prin folosirea calculatorului, perturbările tehnologice şi avariile uzinale scad la 1—2%, ceea ce influenţează pozitiv rentabilitatea.

În concluzie, fără o analiză profundă a procesului nu se poate elabora un program viabil pentru folosirea calculatorului de proces, pe bază de funcţii matematice.

Cu ajutorul calculatorului de proces, se studiază intimitatea procesului tehnologic în scopul reducerii consumurilor de energie şi al introducerii unor materii prime noi (de exemplu, în cazul înlocuirii industriale a fosfaţilor cu aluminosilicaţi, în privinţa condiţiilor de atomizare şi a ingineriei).

Pe baza acestor studii se stabileşte structura de programe (software) şi de echipamente (hardware) a sistemului (fig. 2).

Utilizarea calculatorului de proces în conducerea operaţiei de uscare a detergenţilor asigură următoarele avantaje: memorarea reţetelor de fabricaţie; prelucrarea reţetelor; conducerea uniformă şi sigură a procesului tehnologic; eliminarea mai rapidă a efectelor parametrilor perturbatori, respectiv alarmarea, la depăşirea limitelor extreme admise, a variabilelor procesului; prelucrarea datelor de cercetare şi a celor obţinute din instalaţia industrială, în cadrul studiilor de modelare şi optimizare a procesului; la gestiunea automată a stocurilor uzinale etc; aplicarea prin analogie la alte procese tehnologice similare; furnizarea optimizată a datelor de proiectare a noilor instalaţii.

Concluzii

Performanţele realizate în operarea instalaţiei de uscare a detergenţilor sînt dependente atît de calitatea materiilor prime, cît şi de menţinerea la valorile impuse a principalilor parametri ai procesului, menţionaţi anterior. Utilizarea microprocesoarelor în conducerea acestui proces, permite creşterea calităţii produselor instalaţiei, în condiţiile obţinerii unor efecte economice care justifică investiţiile necesare achiziţionării echipamentelor şi programelor din structura sistemului.

Bibliografie

1. SZÉKELY, G., OPRIŞESCU, D. Rev. Chim. (Bucureşti) **19**, nr. 6, 1968, pag. 325.
2. KOCH, O., HUPPERTZ, J. ş. a. F. S. A. **87**, 1985, p. 417, Henkel Referate 22, 1986, p. 135.
3. HORVÁTH, L. Referat despre aplicarea calculatoarelor la uscarea detergenţilor. Tiszamenti Vegyimüvek (R.P.U. Date nepublicate)
4. HENGSTENBERG, J., STURM, B., WINKLER, O., „Messen, Steuern, Regeln in der chemischen Technik", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1964, p. 555, p. 672.
5. HOFFMANN, K. Chem. Ing. Technik 27, 1955, p. 604; 35, 1963, p. 55.
6. BANDEMER, H. „Statistische Versuchsplanung," Verlag H. Deutsch, Zürich, 1975.
7. * * * Catalog al produselor de licenţa Hokushin, FEA, Bucureşti, 1968

Intrat în redacţie: 30.V.1988

brevete

COMPOZIŢIE INSECTICIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 92144

Invenţia se referă la o compoziţie insecticidă, destinată combaterii unor insecte dăunătoare din pomicultură, legumicultură şi viticultură. Compoziţia este alcătuită din 25—35% 1,1,1-triclor-bis-(*p*-metil-fenil)-etan tehnic, 5—25% 0,0-dimetil ditiofosfat de S-metil-carbamoilmetil tehnic, 50—65% solvent, ales dintre toluen şi xilen, şi 5—7% emulgator, constituit din alchilarilsulfonat de calciu şi ulei de peşte etoxilat. Procentele sînt exprimate în greutate.

Compoziţia prezintă următoarele avantaje:

— permite combaterea eficientă a unui mare număr de insecte dăunătoare;

— are o bună acţiune insecticidă de contact şi sistemică;

— utilizează două substanţe active uşor accesibile.

Dosar nr. 114297
Data înregistrării: 18.04.84
Data publicării: 30.07.87
Int. Cl.[4]: A01N57/00; A01N57/10
Titular: Întreprinderea „Sinteza", Oradea.

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA AZOBISCICLO HEXANCARBONITRILULUI

Brevet R.S.R. nr. 94640

Conform procedeului descris, hidrazobisciclohexancarbonitrilul se oxidează cu apă oxigenată, în prezenţă de bromuri de metale alcaline, cum sînt bromura de sodiu şi bromura de potasiu, luate ca atare sau în amestec şi în prezenţă de acid sulfuric, la temperaturi cuprinse între 0 şi 25°C, timp de reacţie cuprins între 2 şi 10 h, la presiunea atmosferică şi la rapoarte molare între reactanţi hidrazobisciclohexancarbonitril: apă oxigenată: acid sulfuric: bromură alcalină de 1:0,8—1,6:0,02—0,4:0,01—0,2.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea azobisciclohexancarbonitrilului cu randamente mari, cu o puritate avansată a produsului;

— utilizează materii prime uşor accesibile;

— reduce gradul de periculozitate a procesului de oxidare.

Dosar nr. 124190
Data înregistrării: 18.07.86
Data publicării: 30.06.88
Int. Cl.[4]: CO7C 121/16
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea „Carbosin", Copşa Mică.

ISHRAT REHANA
MUHAMMAD ZAFAR IQBAL

Rolul purtătorului în analiza spectrochimică

C.Z.: 543.42.062

Se prezintă rolul şi efectele reactivilor termochimici asupra intensităţii semnalului, în analiza spectrochimică. Sînt discutate efectele concentraţiei reactivilor, tipurile şi influenţa diferiţilor cationi şi anioni ca purtători, precum şi aplicabilitatea unor elemente/compuşi, ţinînd seama de diferite elemente determinabile.

The role and the effects of the thermo-chemical reagents on the signal intensity in the spectrochemical analysis are presented. The effects of the reagent concentration, of the types and influence of different cations and anions as carriers and the usability of certain elements/compounds are discussed considering various elements which may be determined.

Представлены роль и эффекты термохимических реактивов, оказываемые на интенсивность сигнала в спектрохимическом анализе. Рассмотрены эффекты концентрации реактивов, типы и влияние различных катионов и анионов как носителей, а также применяемость некоторых элементов/соединений с учётом различных определяемых элементов.

Metodele spectrochimice folosite, în general, la analiza impurităţilor în materialele refractare, prin separarea matricei, se pot împărţi în mai multe grupe şi anume:

1. Separarea chimică a unor elemente în urme din matrice, înainte de excitarea lor. Tehnicile folosite în acest scop sînt: precipitarea [1—5], extracţia cu solvenţi [6—8], schimbul ionic [9—17] etc.

2. Adăugarea de purtători în matrice (metoda distilării purtătorului). Rolul purtătorului, în acest caz, este de a scădea temperatura plasmei, pe de o parte, pentru a reduce abundenţa liniilor spectrale atomice sau ionice ale matricei, iar pe de altă parte, de a menţine cît mai mult urmele de impurităţi în plasmă, datorită presiunii înalte de vaporizare a purtătorului [18—25].

3. Evaporarea, avînd la bază proprietăţile fizice ale impurităţilor şi matricei pentru separarea lor. O parte din impurităţi se evaporă într-un cuptor înalt şi se captează pe un electrod de grafit sau de cupru [26—27]. Deoarece cele trei metode, exceptînd a doua metodă, prezintă dificultăţi în manipulare, pierderi de impurităţi sau contaminări, tehnica distilării purtătorului are utilizarea cea mai largă.

Purtătorul este un aditiv încorporat în proba de analizat care participă la distilarea fracţionată sau completă a impurităţilor în plasmă de arc, în timp ce matricea este blocată. Deci se poate atinge o viteză mai mare şi o sensibilitate mai înaltă fără o preconcentrare prealabilă.

Alegerea purtătorului se face pe bază strict empirică. Aceasta priveşte cazurile în care aplicarea se face numai pe bază de experienţă, mecanismul de acţiune nefiind examinat. Conform terminologiei plastice a lui Scribner şi Mullin [28], aceşti reactivi termochimici sînt denumiţi purtători. Cercetătorii au testat un număr mare de purtători simpli sau micşti, pentru distilarea fracţionată a unui grup particular de elemente în materialele specifice [29—43]. În general, ei sînt selectaţi după importanţa activităţii lor chimice. În cele ce urmează sînt prezentaţi diferiţi factori care influenţează rolul purtătorului.

1. Cantitatea de purtător

Dacă se foloseşte o cantitate mică de purtător, masa totală a sarcinii este, de asemenea, mică şi perioada scurtă de încălzire a electrodului permite să se evite evaporarea matricei, deci probabilitatea de reacţie scade. S-a mai observat că, dacă se foloseşte o concentraţie mică de purtător, panta curbei de calibrare scade în regiunea concentraţiilor mari [44—48]. În cazul creării condiţiilor de excitare optime, reactivii cu cea mai mare activitate chimică sînt compuşii metalelor; deşi ei nu au un potenţial de ionizare favorabil, totuşi, folosirea lor nu poate fi ignorată, deci potenţialul de ionizare nu este singurul criteriu de alegere al purtătorului. Folosirea lor depinde de efectul net obţinut prin încercari experimentale.

ISHRAT REHANA, Institutul de Ştiinţă şi Tehnologie Nucleară Islamabad-Pakistan.
Prof. dr. MUHAMMAD ZAFAR IQBAL, Universitatea din Punjab. Institutul de Chimie — Lahore-Pakistan.

2. Temperatura

Temperatura se poate măsura în craterul anodului cu un termocuplu, la o adîncime constantă față de partea de sus a electrodului, deoarece o altă proprietate importantă a purtătorului este punctul de fierbere. De aceea, purtătorul trebuie adaptat la temperatura din craterul electrodului. S-a observat că în arc de curent continuu de 6 pînă la 10 A, elementele cu punct de fierbere mai mic de 900°C se evaporă prea repede din electrozi, în timp ce elementele cu puncte de fierbere peste 2000°C sînt prezente în plasmă în cantitate atît de mică, încît nu pot juca un rol vital în stabilizarea sau în optimizarea plasmei. De aceea, alegerea purtătorului se limitează la compușii halogenați și oxizii cu temperaturi de fierbere între 900—2 000°C. S-a observat că purtătorii se comportă în mod diferit cînd sarcina este aruncată în afara craterului electrodului, în zona de plasmă [49—50]. Unii cercetători subliniază eficacitatea purtătorului în plasmă [51—54], iar alții consideră că reacția purtătorului se produce în special în sarcina anodică [55—69].

3. Comportamentul purtătorului

În plasmă sînt importanți doi factori: în primul rînd, viteza de evaporare din electrod pentru antrenarea substanțelor în zonă de arc, iar în al doilea rînd, viteza cu care elementele ies din zona de descărcare, adică timpul de menținere a elementului în plasma de arc.

Referitor la primul factor, s-a constatat că temperatura și reacția chimică ce are loc în electrod, sînt caracteristici foarte importante ale electrodului, deoarece joacă un rol important în reglarea vitezei de intrare a elementelor în plasma de arc. Aceste proprietăți ale electrodului guvernează și natura și tipul de specii care intră în zona de descărcare. Mărimea temperaturii depinde, în mare măsură, de anionul purtătorului și, în mai mică măsură, de cationul metalic. Unii purtători pot fi corespunzători datorită reacțiilor lor chimice, iar alții, datorită condițiilor optime din plasmă [70, 71].

4. Viteza de transport

Viteza ionilor în cîmpul electric influențează intensitatea spectrului fundamental. Cînd gradul de ionizare al elementului crește datorită vitezei de transport axial, migrarea ionilor crește automat și timpul de menținere al ionilor în zona de plasmă se reduce, micșorînd intensitatea semnalului spectral.

Se poate spune că, dacă gradul de ionizare descrește, temperatura se reduce, viteza de transport se reduce, timpul de rezidență a ionilor crește, și, deci, și intensitatea semnalului crește. În acest sens, B o u m a n și D e G a l a n [72] au arătat că particulele difuze din manta se concentrează lîngă catod.

5. Coeficientul de difuziune

Coeficientul de difuziune este invers proporțional cu concentrația absolută a elementelor din plasmă [73]. Deci, dacă temperatura în plasmă descrește, coeficientul de difuziune scade și concentrația elementelor în această zonă crește, rezultînd în final o creștere a intensității. Așadar, scăderea temperaturii este de dorit pentru mărirea intensității pe o perioadă scurtă. Dar, domeniul de temperatură în care acest fenomen acționează, depinde de potențialul de ionizare al elementului. În acest caz, dacă temperatura descrește în continuare, atunci începe și intensitatea să descrească [74—76]. Prin creșterea presiunii electronilor la o temperatură dată, se micșorează gradul de ionizare, mărindu-se intensitatea liniei.

6. Temperatura electrodului

Datorită temperaturii înalte a electrodului, purtătorii se află în stare topită și acționează ca solvenți pentru impuritățile sub formă de oxizi, afectînd mecanismul de evaporare. După B o n i f o r t i [77], mulți oxizi dizolvați în halogenuri topite sînt disociați în ioni. Aceste halogenuri metalice, acționînd și ca solvenți, sînt de asemenea ionizate, mărind astfel posibilitatea de reacție și avînd drept rezultat, formarea unor compuși mai volatili decît oxizii.

7. Temperatura electrodului în prezența metalelor alcaline

La purtătorul conținînd un metal M (partea cationică), temperatura electrodului este mai mare în cazul halogenurilor decît al azotaților sau carbonaților aceluiași cation (X, NO_3^-, CO_3^{2-}; X-halogenură).

Temperatura manifestă o ușoară descreștere, odată cu creșterea greutății atomice în grupa (Z) a sistemului periodic, pentru fiecare cation; de exemplu, de la Li la Cs s-a observat o mică descreștere a temperaturii, indiferent de anion.

Temperaturile azotaților și carbonaților sînt mai scăzute decît ale halogenurilor și descresc succesiv, de la Li, la K. Temperaturile sulfaților alcalini sînt mai ridicate decît ale altor compuși, dar sînt mai apropiate de la un cation la altul. ($Li_2SO_4 = Na_2SO_4 = Cs_2SO_4$).

8. Temperatura electrodului în prezența metalelor alcalino-pămîntoase

Temperatura electrodului, în cazul folosirii halogenurilor metalelor alcalino-pămîntoase (MX_2), este mai ridicată decît la folosirea metalelor alcaline (MX). Temperaturile sînt aproximativ similare la primele două metale (Mg, Ca) și descresc de la Ba la Sr. Azotații metalelor alcalino-pămîntoase au temperaturi mai înalte decît azotații și halogenurile primei grupe. S-a observat, de asemenea, o descreștere a temperaturii, în cazul azotaților, de la Ba la Sr. S-a constatat de către mulți cercetători, că factorul major, care determină temperatura electro-

dului, este concentrația de metal. Imediat ce purtătorul intră în coloana arcului (începînd de la partea de sus a suprafeței electrodului), temperatura electrodului depinde de anionul purtătorului și, în măsură mai mică, de cationul metalic. Această dependență este prezentă și la elementele alcalino-pămîntoase, dar este mai puțin evidentă.

9. Compusul intermediar

S-a observat că purtătorul pe bază de halogenură (din prima și a doua grupă a sistemului periodic) intră în plasmă nemodificat din punct de vedere chimic. Dar, carbonații și azotații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase formează un compus intermediar (o conversie chimică) pe aria suprafeței electrodului, datorită caracteristicilor de evaporare diferite ale halogenurilor. Formarea compusului intermediar a fost demonstrată pe baza unor considerații termodinamice.

10. Efectul purtătorului oxidic și halogenat

Cercetările au dovedit că se mărește intensitatea semnalului datorită unor serii de reacții prin care purtătorii oxidici creează condiții optime în sursa de plasmă. În cazul halogenurilor, în afară de fenomenul menționat mai sus, se produce și o reacție chimică în electrod, care de asemenea mărește intensitatea spectrală prin transformarea elementului metalic într-un compus volatil. Acest rol al procesului chimic din electrod crește dacă matricea probei constă în oxidul elementului, care reacționează slab cu halogenul purtătorului folosit.

Totuși, diferența dintre purtătorul oxidic și cel halogenat, amîndoi acționînd la capacitatea optimă (la o medie $\log \Delta I = 0{,}6$), este mai mică decît cea dintre extremele purtătorului oxidic ($\log \Delta I = 1{,}0$) pentru un număr mare de elemente (indicînd superioritatea acestui efect asupra condițiilor de excitare).

11. Halogenuri

Mulți cercetători au demonstrat că purtătorul sub formă de halogenuri metalice, atunci cînd este adăugat la o probă oxidică, în care impuritățile sînt prezente sub formă de oxizi, și este încălzit la 1500—2000°C, poate reacționa cu elementele impurităților, pentru a forma compuși volatili. În general, purtătorii halogenați determină două tipuri de efecte. În primul rînd, ei generează reacții chimice în craterul electrodului, prin care facilitează transferul impurităților în fază de vapori și, în al doilea rînd, produc condiții optime în plasma unei surse de excitare, așa cum s-a arătat pe parcursul lucrării.

Anionul halogenat influențează viteza de transport în plasmă și această influență este favorabilă pentru urmele de elemente din materialele cu potențiale de ionizare joase și nefavorabile pentru cele cu potențiale de ionizare ridicate, conform datelor din tabelul 1.

Tabelul 1

PURTĂTORII HALOGENAȚI FOLOSIȚI

Cation	Potențial de ionizare, eV	Fluorură		Clorură		Iodură	
		sarcină parțială	punct de fierbere, °C	sarcină parțială	punct de fierbere, °C	sarcină parțială	punct de fierbere, °C
Cs	3,89	−0,82	1 251	−0,73	1 300	−0,61	1 280
Rb	4,18	−0,80	1 408	−0,72	1 381	−0,59	1 300
K	4,34	−0,78	1 502	−0,71	1 407	−0,58	1 325
Na	5,14	−0,75	1 704	−0,67	1 465	−0,54	1 300
Li	5,39	−0,74	1 681	−0,66	1 382	−0,53	1 190
Ba	5,21	−0,51	1 799	−0,44	1 830	−0,34	—
Cr	6,76	~ −0,23	1 400	—	—	—	—
Ag	7,57	—	—	−0,25	1 557	—	—
Zn	9,39	−0,24	1 502	—	—	—	—
Cd	8,99	−0,27	1 750	−0,21	980	—	—
Al	5,98	−0,27	1 270	—	—	—	—
Ga	6,00	−0,16	950	—	—	—	—
Pb	7,42	~ −0,16	1 293	−0,16	954	0,01	900

12. Efectul cationului

În general, purtătorul conduce la compuși, care pot acționa ca reactivi termochimici, depinzînd de proprietățile diferite ale compușilor [78—92].

Se presupune că există o corelație, între locul cationului purtătorului în sistemul periodic, electronegativitate și activitatea termodinamică, în timpul procesului de halogenare. Cationul purtătorului halogenat poate fi clasificat în funcție de descreșterea sarcinii parțiale negative relative a halogenului. Această sarcină poate fi presupusă (după un criteriu aproximativ) ca o măsură a tendinței de a furniza halogen dintr-un compus dat: Cs-Rb-K-Na-Li-Ba-Ag-Al-Cd-Zn-Cu-Cr-Ga-Pb (indicînd poziția centrală a cationului Ag).

Mărimea razelor cationului reactivului joacă de asemenea un rol important (ca și masa atomică și viteza de transport) în prezența elementelor care reacționează. După cum s-a menționat mai sus, o importantă trăsătură a purtătorului, care afectează comportamentul său, este temperatura de fierbere a purtătorului, care influențează temperatura din electrod și, deci, realizarea unei reacții date.

După cum se știe, potențialul de ionizare crește cu descreșterea sarcinii parțiale, deoarece crește activitatea chimică. Halogenurile cu legături mai puțin polarizate, acționînd ca agenți de halogenare, au puncte de fierbere relativ joase, care micșorează eficiența lor ca purtători (realizarea lor ca purtători este mai curînd imposibilă). Temperaturile de fierbere adecvate par a fi cele din domeniul 900—2 000°C.

Luînd în considerare comportamentul cationic, s-au efectuat cercetări asupra Ag, Cu și Al în cadrul studiilor de distilare a purtătorului [93—100], constatîndu-se că Ag este cel mai potrivit, datorită următoarelor proprietăți;

— are un spectru simplu, deci este supus în foarte mică măsură interferențelor;

— masa atomică relativ mare a Ag duce la difuziuni joase în pereții electrodului și limitează abaterea spațiului anodului;

— primul potenţial de ionizare al Ag (7,574 eV) este moderat, astfel încît nu determină schimbări mari ale temperaturii arcului şi ale sensibilităţii analizelor, indiferent de direcţie;

— AgCl reprezintă un bun agent de halogenare şi poate fi folosită la îmbunătăţirea sensibilităţii unor elemente [101—105] conform datelor prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

ACŢIUNEA PURTĂTORILOR SPECTRALI. COMPARAŢIE ÎNTRE ACŢIUNEA CÎTORVA DIN CEI MAI FAVORABILI PURTĂTORI HALOGENAŢI CU Ga_2O_3

Nr. crt.	Element	log ($I_{MeCl(F)}/I_{Ga_2O_3}$)					
		AgCl	CaF_2	AlF_3	CdF_2	ZnF_2	Purtătorul optim
1	Mg	0,65	0,43	0,46	0,44	0,22	AgCl
2	Mn	0,68	0,24	0,25	0,17	−0,03	AgCl
3	Fe	0,61	0,15	0,27	0,11	−0,09	AgCl
4	Cu	0,47	0,20	0,31	0,29	0,10	LiI (0,86)
5	Zn	—	0,00	0,12	−0,06	—	AlF_3
6	Cd	−0,01	−0,17	−0,18	—	−0,21	NaCl (0,05)
7	Al	0,07	1,05	—	1,12	0,08	CdF_2
8	In	0,04	0,29	0,18	0,11	0,20	KCl (0,41)
9	Si	−0,53	0,67	0,64	0,72	0,66	CdF_2
10	Ge	0,15	0,08	−0,21	−0,36	0,06	AgCl
11	Pb	0,25	0,05	0,10	0,14	0,43	ZnF_2

La alegerea unui purtător, nu trebuie ca toată atenţia să se îndrepte asupra creşterii intensităţii semnalului, ci trebuie să se ia în considerare şi alţi factori ca: intensitatea mediului, reproductibilitatea, acurateţea rezultatelor şi proprietăţile tampon ale purtătorului.

Mărimea reală a celor două efecte, adică condiţiile de excitare în plasmă şi reacţia în craterul electrodului, depinde de elementul care trebuie determinat, de compusul chimic în care apare (oxid, halogenură, sulfat, carbonat etc.), de componentele purtătorului, de părţile de matrice rămase în probă (de exemplu, Ca poate să apară sub formă de $CaCO_3$ în Al_2O_3) şi de parametrii sursei de excitare.

Înainte de a se alege un purtător, trebuie să se ia în considerare următoarele criterii:

a) tendinţa elementului de determinat de a reacţiona cu halogenul sau oxigenul;

b) diferenţa de volatilizare în forma chimică, înainte şi după reacţie;

c) potenţialul de ionizare a elementului;

d) potenţialul de excitare a liniilor sale de rezonanţă;

e) masa atomică a elementului care influenţează viteza de transport în plasmă.

Cu toate eforturile făcute de cercetători, nu s-a găsit un purtător care să fie eficient pentru toate elementele de interes. Din acest motiv, a apărut metoda purtătorului mixt, care s-ar părea că ar corespunde din acest punct de vedere [106—110].

Conform celor menţionate despre rolul diferitelor părţi ale purtătorului, este posibil ca purtătorul cu trei componente să fie, poate, mai bun decît sistemul cu două componente.

R e h a n a şi colab. [111] au experimentat această posibilitate, studiind comportarea purtătorilor cu trei componente.

13. Concluzii

Prin adăugarea unor anumiţi compuşi chimici, sensibilitatea de detecţie a unor grupe oarecare de elemente într-o matrice specifică, poate fi mărită într-o măsură considerabilă. Halogenurile par a fi cele mai promiţătoare, datorită comportamentului lor caracteristic arătat anterior.

Bibliografie

1. MITCHEK, R. L. şi SCOTT, R. O., Spectrochim. Acta, 3, 1948, p. 367.
2. MITCHELL, R. L. şi SCOTT, R. O., Appl. Spect, 11, 1957, p. 6.
3. BERMAN, S., Geochim. Cormochim. Acta, 12, 1957, p. 271.
4. WARING, L. G. şi MELLA, H., Anal. Chem., 25, 1953, p. 432.
5. METZ, C. F., Anal. Chem. 29, 1957, p. 1 748.
6. VAN TUYL, H. H., S.U.A., HW E.C., 1953, p. 28530.
7. BIERLEIN, T. K. şi alţii, USAEC.HW, 1959, p. 25074.
8. VAN TUYL, H. H. USAEC, H.W., 1955, p. 15 846.
9. EDGE, R. A. şi alţii, Geochim. Cormochim. Acta, 15, 1959, p. 337.
10. AHRENS, L. H. şi TAYLOR, S. R., „Spectrochemical Analysis" Pergamon Press, 1961.
11. SHORT, şi DUTTON, A. Anal. Chem. 20, 1948, p. 1073.
12. BRODY, J. K. Anal. Chem. 30, 1958, p. 1909.
13. FASSEL, V. A. şi HELTEL, H. Anal. Chem., 27, 1955, p. 1311.
14. KO, R. Appl. Spect., 13, 1959, p. 10.
15. FELDMAN, C. şi ELLENBURG, J., Anal. Chem., 30, 1958, p. 418.
16. BANE, R. W. şi BRODY, J.K., Proc. 2nd. UN, Int. Conf. Peaceful uses of At. Energy, Geneva, 28, 1958, p. 411.
17. KRAUS, K. A. şi NELSON, F. A.S.T.M. STP N-195, 1950.
18. RAIKHANM, V. D. şi MALYKH, V. D., Opt. Spect. 10, 1961, p. 524,
19. AVNI, R. şi CHAPUT, M., Rapport C.E.A. 1961, p. 1968.
20. SIEMENOVA, Z. N., Opt. Spect. 12, 1962, p. 466.
21. ZAIDEL, A. N., CHAIKA, M. P. Em. Spect. Anal. Atomic Materials, A.E.C. Tr-5745, 1963.
22. VAINSHETEIN, E. E. şi BELAYER, Y. I. Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 4, 1959, p. 179.
23. VAINSHETEIN, E. E., Proc. IX Coll. Spect. Int., Layon, 1961.
24. WELL, AT şi alţii, USAEC; TI.D 7568 (Pt-I) 1958, p. 287.
25. FRANKLIN, R. şi WILSON, A. L., SCS-R-149, 1959.
26. LIPIS, L. W., Zavodsk Lab., 24, 1958, p. 736.
27. ZAIDEL, A. N., Zh. Anal. Khim., 14, 1959, p. 497.
28. SCRIBNER, B. F. şi MULLIN, H. R., J. Res. Nat. Bur. Std., 37, 1946, p. 379.
29. PAZONICHI, L., Rep. Inst. Nucl. Res. Warsaw. 88/VIII, 1959.
30. JOSHI, B. D. şi PATEL. B. M., Appl. Spect., 24, 1970, p. 573.
31. PODOBNIK, B. şi SPENKO, M. Analy. Chemica. Acta, 34, 1966, p. 294.
32. DALVI, A. G., DEODHAR, C. S. şi JOSHI, B. D., Talanta, 25, 1978, p. 665.
33. JONES, J. R., „Selected Measurement Methods for Plutonium and uranium in the Nuclear Fuel Cycle, " USAEC, 1963.
34. * * * ASTM Methods for Emission Spectrochemical Analysis, 1960.
35. BRODE, W. R. „Chemical Spectroscopy", 2nd, ed., John Wiley & Sons. Inc., New York, 1943.
36. * * * Report on standard samples & related materials for spectrochemical analysis. Am.Soc. Testing Materials Tech. Publ. No. 58 D, 1960.
37. * * * Process Development Quarterly Report, Malinckrodt Chemical Works, MCW – 1471, 7, 1962.
38. Chemical Services Department Springfields, U.K.A.E.A. IGO-AM / S-117, 1958.
39. KING, H. G. şi NEFF, C. N., Appl. Spectros. 17, 1962, p. 51.
40. * * * Chemical Services Department, Springfields, U.K.A.E.A., A.G. Rep., 220, 1963, p. 5.
41. HEYKOOP, K., PAY, G. T. şi SERIN, P. A., Anal. Chem. 40, 1968, p. 805.
42. MORIS, W. F. şi WORDEN, E. F., Appl. Spect. 25, 1971, p. 305.
43. PAGE, A. G. GODBALS, S. V. şi JOSHI, B. D., Radio Chem. Div. BARC, India, 1976, p. 862.
44. AVNI, R. Spectrochim. Acta, 23, 1968, p. 619.
45. PODOBNIK, B. şi SPENKO, M., Anal. Chimica. Acta, 34, 1966, p. 294.
46. REIN, J. E., MATLACK, G. M., WATERBURY, G. R. şi METZ, C. F. U.S.A.E.C. Rep-LA-4622, 1971, Chem. Abst. 75, 1971, p. 94309.
47. RODDEN, C. J. USAEC Rep. TID-7003, 1956.
48. KO R. Chem. Abst. 75, 1971, p. 71004.
49. WEXLER, S. Analy. Chem. 23, 1951, p. 1166.
50. BRILL, J. CRV, DEF, 1968, p. 10019.
51. RAYKHBAUN, Ya. D. şi MALYKH, V. D. Anal. Chem., 1960, p. 524.
52. VAINSHTEIN, E. E. Gam. IX Coll. Spect. Int. Lyon, 1, 1961, p. 105.
53. BOUMANS, P. W. J. M., „Theory of spect. Excitation", Hilger & Watts, London, 1966.
54. VULKANOVIC, V., PAVLORIC, B., Spectrochim. Acta, 26 B, 1971, p. 95
55. LEUCHS, O. Spectrochim. Acta, 4, 1950, p. 237.
56. MARIKOVIC, S. VIII Coll. Spect. Int. Luzern, 1959.

57. DANIEL, J. L. USAEC HW-64299, 1960.
58. PSOZONICKI, L. şi MINCZEWSKI, J. Spectrochim. Acta, **18**, 1962, p. 1325.
59. SCHROLL, E., Z.. Anal Chem. **198**, 1963, p. 40.
60. SCHROLL, E. Final Tech. Rep. U. S. Res. Bur. Cont. No. 91-591-EU 2830-01-360464-B, 1964.
61. NICKEL, H. Z. Anal. Chem. **198**, 1963, p. 55.
62. NICKEL, H. Spectrochim. Acta, **21**, 1965, p. 363.
63. NICKEL, H. Spectrochim. Acta, **21**, 1965, p. 2031.
64. NICKEL, H. Spectrochim. Acta, **23B**, 1968, p. 323.
65. RAUTSCHE, R. Spectrochim. Acta, **23B**, 1967, p. 55.
66. BRIL, J. Spectrochim. Acta, **23B**, 1968, p. 375.
67. BOUMAN. P. W. J. M. şi MAESSENS, F. J. M. J., Spectrochim. Acta, **24B**, 1969, p. 585.
68. NEUILLY, M. şi SIMENANER, A. Rev. GAMS, **1**, 1970, p. 68.
69. STRZYZEWSKA, B. şi alţii, Spectrochim. Acta, **26B**, 1971, p. 33.
70. STRZYZEWSKA, B. şi alţii., Spectrochim. Acta, **26B**, 1971, p. 39.
71. AVNI, R. Spectrochim. Acta, **23B**, 1968, p. 597.
72. BOUMAN, P. M. J. W. şi GALAN, I. DC., Anal. Chem. **38**, 1966, p. 674.
73. STRZYZEWSKA, B. şi alţii, Spectrochim. Acta, **26B**, 1971, p. 51.
74. RASKHBAUM, Y. D. şi MALYKH, V. D., Opt. Spectr. **10**, 1961, p. 524.
75. SIEMENORA, Z. N. Opt. Spect., **12**, 1962, p. 466.
76. ZAIDEL, A. N. şi CHAIKA, M. P. Em. Spectrum. Anal. of Atomic Materials, AEC-Tr. 5745-Chem. 1963.
77. BONIFORT, R. Spectrochim. Acta, **27B**, 1972, p. 309.
78. STRZYZEWSKA, B. şi alţii, Spectrochim. Acta, **26B**, 1971, p. 59.
79. PEPPER, C. E., Chem. Abst. **68**, 1968, p. 45258.
80. FELDMAN, C., Chem. Abst., **66**, 1967, p. 90933.
81. SCHOENFELD. I. Chem. Abst. **62**, 1965, p. 11146.
82. PEPPER, C. E., Anal. Abst. **27**, 1974, p. 3179.
83. MARTELL, C. J. Chem. Abst. **83**, 1974, p. 85696.
84. LORENZINI, CNEN, TR/CHI **63**, 21, Roma, 1963; XI Colloq. Spectrosc Intern., Beograd, 1963.
85. RODDEN. J. USAEC, Rep. TID, 7003, febr. 1956.
86. SCHROLL., Z. Anall. Chem. **40**, 1963, p. 198.
87. STALLWOOD, J., J. Opt. Soc. Am., **44**, 1954, p. 172.
88. MARGOSHES şi SCRIBNER, B. F., XI Colloq. Spectrs. Intern., Beograd, 1963.
89. FRED, M., NACHTRIEB, N. H. şi TOMKINS, F. S. J. Opt. Soc. Am. **37**, 1947, p. 279.
90. STRZYZOWSKA, B., MINAZEWSKI, J. Appl. Spectr. **20**, 1986, p. 236.
91. KRASNOBEREVA, N. şi ZADGORSKA, Z. Spectrochim. Acta, **29B**, 1974, p. 191.
92. JOSHI, B. D., SAXENA, R. N. şi PATEL, B. M. BARC, Radio Chem. **76**, 1967.
93. PEPPER, C. E., ATWELLI, M. G., Appl. Spectr., **17**, 1963, p. 114.
94. DALE, L. S., Spectrochim. Acta, **31**, 1976, p. 515.
95. PATERSON, J. E., şi GRIMES, W. F. Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1900.
96. WAITELEVERTCH, M. E., WOLFE, A. L. Der. In Appl. Spect., **3**, 1964, p. 527.
97. WENZEL, A. W. şi MULLIN, H. R., USAEC Rep. NBL-159, 1960
98. TYMCHUK, P., RUSSEL, D. S. şi MYKYTINK, A., Appl. Spect. **22**, 1968, p. 268
99. TYMCHUH, P., RUSSEL, D. S. şi BERMAN, S. S., Spectrochim. Acta, **21**, 1965, p. 2051.
100. WHELLER, C. M. şi HANDLER, H. M., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 263.
101. BALL, M. C. şi COULTAND, R. F. M., J. Am. Chem. Soc., (A), **1**, 1968, p. 1417.
102. SCHOENFELD, I. Appl. Spect., **28**, 1974, p. 276.
103. DECKER, I., şi EVE, D. I., Appl. Spect., **22**, 1968, p. 263.
104. SCHROLL, E. Proc. of XIV C.S.I., A. Hilger, London, 1967, p. 307.
105. KROON, J. şi VADER, D. „Liner Interference in Em. Spectrographic Analysis", Elsevier, N.Y., 1963.
106. SCHOENFELD, I. şi HELD, S., Isract. J. Chem. **7**, 1969, p. 831.
107. STRZYZEWSKA, B. Spectrochim, Acta, **27B**, 1972, p. 227.
108. YUDELERICH, I. G. şi SCHERBAKOVA, O. I., Spectrochim. Acta, **29 B**, 1974, p. 253.
109. MORIS, W—F., Lawrence Rad. Lab. Univ. of Calif. Rep. UCID-15952, 1971.
110. PEPPER, C. E., Nat. Lead Co. Cincinnati, Ohio, Rep. NLCO-999, 1971.
111. REHANA, I. IQBAL, M. Z., MOHAMMAD, D. sub tipar.

Intrat în redacţie: 3.VIII.1988

recenzii

E. A. BECTUROV, R. E. HAMZAMULINA, Z. H. BACAUOVA, S. E. KUDAIBERGHENOV, T. K. DJUMADILOV, A. S. CERDABAEV şi M. A. ASAUBECOV, „Moleculiarnîe komplexî polimerov". **Complecşi moleculari ai polimerilor**, Alma-Ata, Ed. Nauka 1988, 176 pag.

În monografia „Complecşii moleculari ai polimerilor" este redat stadiul prezent al cercetării acestui tip de compuşi, sînt discutate cercetările oamenilor de ştiinţă sovietici şi străini din ultimii 10 ani şi lucrările autorilor acestei cărţi. Se arată că, în prezent, se acordă o atenţie deosebită cercetărilor asupra interacţiunilor intermoleculare, cu participarea polimerilor. Compuşii macromoleculari sintetici, putînd interacţiona specific, formează complecşi cu diferite substanţe macromoleculare şi cu molecule mici. Complecşii moleculari ai polimerilor sînt produşi ai unor interacţiuni necovalente ale polimerilor cu compuşi cu molecule mici. Aceşti complecşi au, deseori, toate proprietăţile substanţelor individuale şi sînt caracterizaţi şi printr-o serie de proprietăţi specifice, deosebite de proprietăţile componentelor. Studiul complecşilor moleculari ai polimerilor permite să se stabilească rolul interacţiunilor intermoleculare în apariţia unor proprietăţi deosebite şi a structurii complecşilor şi a fenomenelor fizico-chimice, legate de acestea. Acestor complecşi li se pot aplica legile de bază pentru compuşii moleculari, metodele cunoscute de cercetare şi principiile analizei fizico-chimice. Astfel, de exemplu, pentru a descrie complecşii polimerici cu transfer de sarcină, se poate folosi teoria cuantomecanică dezvoltată de Mulliken asupra complecşilor cu transfer de sarcină. Această clasă de complecşi are însemnătate practică şi se utilizează în industria electrochimică, fotochimică, farmaceutică, a semiconductorilor etc., datorită proprietăţilor lor magnetice, electrice, fotochimice, optice etc.

Cartea cuprinde cercetări cu caracter experimental şi teoretic asupra interacţiunilor necovalente ale macromoleculelor sintetice cu diferiţi compuşi moleculari, cu formare de complecşi moleculari şi aducţi.

Materialul alcătuit de colectivul de oameni de ştiinţă sovietici este repartizat în trei capitole.

Capitolul 1 „Interacţiuni donor-acceptor în sistemul polimer-compus cu moleculă mică" se ocupă de complecşi cu legătură de hidrogen şi cu complecşi cu transfer de sarcină, adică produşi datoraţi unei interacţii donor-acceptor. În acest sens, sînt studiate sistemele alcool polivinilic—boraţi.

În capitolul al doilea, intitulat „Complecşi ai polieterilor cu ioni ai metalelor alcaline", se arată că formarea complecşilor între macromolecule neutre şi ioni ai metalelor joacă un rol important în transferul selectiv de ioni ai metalelor prin membrane şi în solubilizarea sărurilor anorganice în solvenţi organici, în obţinerea de catalizatori prin metoda impregnării şi de catalizatori imobilizaţi.

Ultimul capitol, al treilea, se ocupă de „Compuşi polimerici de incluziune şi aducţi", şi anume, complecşi ai ureei cu diferiţi polimeri sintetici, cercetări fizico-chimice ale sistemelor polimer—iod şi cristalosolvaţi polimerici.

Această carte se recomandă specialiştilor care lucrează în domeniul chimiei şi chimiei fizice a compuşilor macromoleculari, profesorilor şi studenţilor din institutele de chimie şi chimie tehnologică.

MARGARETA CRAIU

VICTOR DAVID

Particularităţi ale sistemelor analitice de măsură ca sisteme de transmisie a informaţiei

C.Z.: 543.06

Se prezintă teoria generală a informaţiei aplicată în mod particular la sistemele analitice de măsură. Conform acestei teorii, proba analitică devine sursă de transmitere a informaţiilor şi, în funcţie de scopul şi modul de abordare a acesteia, se stabileşte problema analitică care este dată de numărul, natura şi probabilităţile de existenţă a constituenţilor săi. Este prezentat sistemul analitic de măsură prin interpretări de probabilitate şi sînt calculate entropiile informaţionale. Experimentul analitic este reprezentat sub formă de canal de comunicaţie, caracterizat prin parametri informaţionali. Este prezentat procesul de codificare şi decodificare şi trei teoreme aplicabile sistemelor analitice.

The general information theory which is particularly applied to the analytical measuring system is presented. According to this theory, the analytical sample becomes a source of information transmission; and, depending on the purpose and approach of the sample, the analytical problem is determined consisting of the number, nature and occurence probabilities of the sample components. The analytical measuring system has been interpreted by probability and the information entropy has been calculated. The analytical experiment is represented as a communication channel characterized by informational parameters. The encoding and decoding processes and three theorems which may be applied to analytical systems are presented.

Представлена общая теория информации и в частности её применение к аналитическим системам измерения. Согласно этой теории аналитическая проба становится источником передачи информации и, в зависимости от цели и способа рассмотрения, устанавливается аналитическая проблема, которая задаётся числом, природой и вероятностью существования своих составных частей. Представлена аналитическая система измерения путём интерпретации вероятности и рассчитаны информационные энтропии. Аналитический эксперимент представлен в виде канала сообщения, характеризуемого информационными параметрами. Представлены процессы кодирования и декодирования, а также три теоремы, применяемые к аналитическим системам.

Aplicarea teoriei informaţiei în chimia analitică este datorată faptului că aceasta tratează metode de obţinere a informaţiei chimico-analitice prin intermediul unui experiment. F r e s e n i u s a dat următoarea definiţie chimiei analitice [1]: „Ştiinţa achiziţionării şi interpretării informaţiilor despre sisteme de materiale, referitoare la exploatarea şi îmbunătăţirea metodelor ştiinţelor naturale". Analiza se poate defini ca proces de obţinere a unor informaţii despre compoziţia chimică calitativă şi/sau cantitativă a substanţelor studiate. Spre deosebire de alte discipline ale chimiei, chimia analitică stabileşte o cantitate de informaţii care se folosesc în cadrul unui proces informativ. Procesul informativ se poate reprezenta ca un sistem cu următoarele elemente [2]:

Chim. VICTOR DAVID, Centrul de Protecţia, Igiena şi Ergonomia Muncii — Bucureşti.

INPUT ⟶ BLACK BOX ⟶ OUTPUT

Elementul Input (intrare), în chimia analitică, este dat de proba analitică. Spre deosebire de alte probe, probei analitice i se ataşează o problemă analitică, deci devine o sursă de cercetare informaţională. Problema analitică stabileşte înaintea experimentului analitic, scopul urmărit prin efectuarea experimentului, adică natura şi numărul componentelor care pot face parte din proba analitică. Pe de altă parte, problema analitică stabileşte probabilitatea de existenţă a componentelor probei. Problema stabilirii probabilităţilor de existenţă a componentelor probei analitice este în general mai dificilă şi poate deveni subiectivă. Există, totuşi, anumite informaţii anterioare experimentului, care permit stabilirea probabilităţii sau a unui interval în care aceasta se poate situa. U r b a n i k consideră că noţiunea de informaţie este o noţiune primară, iar conceptul de

probabilitate derivă din aceasta [3]. Dacă lipseşte o informaţie privitoare la existenţa unei componente, gradul de incertitudine este maxim, deci probabilitatea sa devine 0,5. Termenul informaţie nu are încă o definiţie acceptată în acest context, deci informaţia chimică nu poate fi definită ca o consecinţă a unei informaţii generale. Se poate spune, însă, că există o informaţie despre o componentă chimică care se găseşte într-o probă analitică, avînd doar certitudinea care este cuprinsă în afirmaţiile „Există" sau „Nu există" componenta în probă.

Black Box (cutia neagră) reprezintă experimentul utilizat (chimic, fizic, etc.) în efectuarea operaţiei analitice.

Output (ieşire) este reprezentat prin rezultatele finale, iar informaţional reprezintă o altă problemă analitică, posterioară experimentului, care se referă la certitudinea rezultatelor obţinute [4].

Procesul de obţinere a informaţiilor în chimia analitică, este prezentat şi caracterizat, în această lucrare, prin intermediul teoriei generale a informaţiei.

1. Reprezentarea informaţională a problemei analitice

Înainte de experiment se stabileşte problema analitică ce urmează să se folosească. În funcţie de scopul urmărit, problema analitică se referă la stabilirea compoziţiei calitative şi/sau cantitative. În cazul problemei analitice privind analiza calitativă se vor nota componentele probei cu x_i, unde i poate lua valori de la 1 la n, iar cu X mulţimea acestora, $X = \{x_i\}_{i=1,n}$. În cazul problemei analitice privind analiza cantitativă, evenimentele vor fi reprezentate prin valori ale concentraţiilor, notate cu c_1, unde 1, poate lua valori de la 1 la N [5].

Constituenţii x_i ai probei pot fi: atomi, ioni, izotopi, molecule, radicali, faze etc. Fiecărui constituent x_i al probei i se apreciază înaintea experimentului o probabilitate p_i de a fi prezent; prin urmare, probabilitatea de a nu fi prezent devine $(1 - p_i)$. Mulţimea constituenţilor x_i împreună cu probabilităţile lor, p_i, desemnează cîmpul de probabilitate care precede experimentul analitic sau problema analitică, notată astfel:

$$[X, x_i, p_i, i = 1,n]$$

Problema analitică este caracterizată printr-o anumită nedeterminare redată prin entropia informaţională Shannon [6]; aceasta este calculată cu ajutorul formulei lui Shannon pentru fiecare componentă x_i în parte:

$$H_i = -p_i \log_2 p_i - (1 - p_i) \log_2 (1 - p_i) \qquad (1)$$

Maximul lui H_i este 1 bit, atunci cînd $p_i = 0{,}5$ iar minimul este 0 biţi, atunci cînd $p_i = 1$ (componenta x_i există cu siguranţă în probă) sau $p_i = 0$ (componenta x_i nu există cu certitudine în probă).

Pentru cele n componente ale problemei analitice, entropia informaţională devine:

$$H_{\text{a priori}} = \sum_{i=1}^{n} H_i = -\sum_{i=1}^{n} [p_i \log_2 p_i + (1 - p_i) \log_2 (1 - p_i)] \qquad (2)$$

De multe ori poate exista o anumită incertitudine asupra valorii probabilităţilor de prezenţă a constituenţilor x_i, adică probabilitatea sa de a se afla într-un interval definit, $[p_{ai}, p_{bi}] \in [0, 1]$. În acest mod, se poate vorbi despre o incertitudine asupra incertitudinii dinaintea experimentului. Măsura acestei incertitudini se stabileşte în mod analog cu stabilirea entropiei informaţionale şi se defineşte ca entropia entropiei informaţionale anterioare experimentului, notată cu H_H. Pentru aceasta intervalul $[p_{ai}, p_{bi}]$ poate fi divizat în s intervale prin Δp_i, reprezentînd sensibilitatea aprecierilor probabilităţilor. Probabilitatea ataşată unui interval din cele $s = \frac{p_{bi} - p_{ai}}{\Delta p_i}$ este $1/s$, iar entropia entropiei informaţionale va avea formula:

$$H_{Hi} = \log_2 \frac{p_{bi} - p_{ai}}{\Delta p_i} \qquad (3)$$

Constituenţilor x_i le corespund anumite semnale în cadrul unui experiment, mulţimea acestora şi parametrii lor alcătuind codul fiecărui constituent. În cazul în care x_i există în probă, experimentul va transmite codul său, care urmează să fie decodificat utilizînd cunoştinţe din banca de date. Rezultatul decodificării constă în clarificarea existenţei sau inexistenţei constituenţilor x_i ai problemei analitice. Deci, un proces analitic de măsură poate fi reprezentat astfel [7]:

SURSĂ → CODIFICARE → EXPERIMENT →
→ DECODIFICARE → RECEPŢIE
BANCĂ DE DATE

De multe ori, după experimentul analitic şi decodificarea semnalelor obţinute, persistă incertitudini asupra existenţei anumitor constituenţi ai problemei analitice. Deci, se poate vorbi despre o probabilitate posterioară de existenţă a constituenţilor x_i, notată cu q_i. Dacă $q_i = p_i$, atunci experimentul nu poate fi utilizat în rezolvarea lui x_i din problema analitică, urmînd a se efectua un alt experiment de altă natură. Pot exista următoarele cazuri:

a. Dacă $q_i = 0$, atunci s-a stabilit experimental că x_i nu există în probă;

b. Dacă $q_i = 1$, atunci s-a stabilit experimental că x_i există în probă;

c. Dacă $0 < p_i < q_i < 1$, atunci experimentul a mărit certitudinea de existenţă a constituentului x_i în probă;

d. Dacă $0 < q_i < p_i < 1$, atunci experimentul a mărit certitudinea ca x_i să nu existe în probă.

Din punct de vedere al rezolvării problemei analitice, experimentul poate fi discutat astfel:

1. Dacă: $0 < p_i < q_i < 0{,}5$ sau $0{,}5 < q_i < p_i < 1$, atunci experimentul a mărit incertitudinea asupra existenţei constituentului x_i, deci experimentul nu produce informaţie;

2. Dacă $0<q_i<p_i<0{,}5$ sau $0{,}5<p_i<q_i<1$, atunci experimentul a crescut certitudinea asupra inexistenței constituentului x_i, deci experimentul a produs informație utilă cu privire la problema analitică.

Soluția problemei analitice este notată cu $[X, x_i, q_i, i = 1,n]$, care este cîmpul de probabilitate ulterior experimentului și este caracterizată prin entropia informațională:

$$H_{\text{a posteriori}} = -\sum_{i=1}^{n} [q_i \log_2 q_i + (1 - q_i) \log_2 (1 - q_i)] \tag{4}$$

Cantitatea de informație $\Delta H(X)$ obținută din experiment este dată de:

$$\Delta H(X) = H_{\text{a priori}} - H_{\text{a posteriori}} = \log_2 \prod_{i=1}^{n} \frac{1 - q_i}{1 - p_i} - \sum_{i=1}^{n} \left(p_i \log_2 \frac{p_i}{1 - p_i} - q_i \log_2 \frac{q_i}{1 - q_i} \right) \tag{5}$$

Valoarea maximă a cantității de informație se obține atunci cînd problema analitică a fost rezolvată complet ($H_{\text{a posteriori}} = 0$), deci:

$$\max \Delta H(X) = H_{\text{a priori}} \tag{6}$$

Valoarea pozitivă $H_{\text{a posteriori}}$ care micșorează cantitatea de informație a experimentului, se datorează fie erorilor pe care le introduc experimentul analitic supus unor perturbații aleatoare, fie utilizării neadecvate a experimentului analitic.

2. Codificarea și decodificarea semnalelor analitice

Semnalul analitic este o informație cu privire la schimbarea stării unui fenomen care stă la baza experimentului analitic [8].

Legea, potrivit căreia, fiecărui constituent x_i i se asociază o mulțime de semnale, notate cu u, se numește codul său, reprezentat astfel:

$$x_i \longrightarrow \begin{matrix} u_1 u_2 \ldots u_{ri} \\ \rho_1 \rho_2 \ldots \rho_{ri} \end{matrix} = \begin{matrix} u_{\alpha i} \\ \rho_{ri} \end{matrix} \Big| \alpha_i = 1, r_i$$

unde, ρ_α reprezintă probabilitatea de existență a semnalului u_α, iar r_i este lungimea (extensia) codului constituentului x_i. În cadrul unui experiment spectral, codul unui constituent este spectrul său.

Procesul de trecere de la sistemul I la II se numește codificare, iar procesul invers, decodificare:

$$\begin{matrix} \text{I} \\ [X, x_i, p_i, i = 1, n] \end{matrix} \underset{\text{decodificare}}{\overset{\text{codificare}}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} \text{II} \\ [U, u_\alpha, \rho_\alpha, \alpha = 1, N] \end{matrix}$$

unde U este mulțimea tuturor semnalelor u_α, iar N este numărul lor total. Între lungimile codurilor și numărul total de semnale N există următoarea inegalitate:

$$\sum_{i=1}^{n} r_i \geqslant N$$

O particularitate a codificării informațiilor în chimia analitică o constituie faptul că numărul N cu care se face codificarea este cel puțin egal cu numărul constituenților analizați: $N \geqslant n$. Dacă se are în vedere un spectru bogat în semnale, cum ar fi IR, RMN, spectrometria de masă etc, atunci numărul de semnale cu care se efectuează codificarea este mult mai mare decît numărul constituenților.

Putem întîlni următoarele cazuri limită:

1. $\bigcap_{i=1}^{n} \{u_{\alpha i}\}_{\alpha_i = 1, r_i} = \varnothing$, deci codurile tuturor constituenților x_i ai problemei analitice nu prezintă nici un semnal comun.

2. Există cel puțin un semnal comun tuturor constituenților x_i.

Între aceste două limite se pot întîlni adesea cazuri în care doi, trei etc, constituenți x_i au cîte 1, 2 etc. semnale comune.

Din punct de vedere practic, decodificarea se efectuează prin intersecția mulțimii semnalelor codurilor corespunzînd fiecărui constituent x_i al problemei analitice, $\{u_{\alpha_i}\}$, cu mulțimea semnalelor obținute experimental, U_{exp}. Dacă $\{u_{\alpha_i}\}_{\alpha_i = 1, r_i} \in U_{\text{exp}}$, atunci constituentul x_i există în proba analitică ($q_i = 1$); invers, x_i nu există ($q_i = 0$).

Pe baza probabilităților, decodificarea poate fi reprezentată după cum urmează: Primul pas al procesului de decodificare este stabilirea probabilităților a posteriori, δ_α, de existență a fiecărui semnal u_α din mulțimea U, distincte de linia de bază. Cu ajutorul acestor probabilități se calculează apoi probabilitățile a posteriori q_i pentru fiecare constituent x_i, în funcție de probabilitățile a posteriori δ_α, ale semnalelor alcătuind codul său, astfel:

$$q_i = \delta_1 \delta_2 \ldots \delta_{r_i} = \prod_{\alpha=1}^{r_i} \delta_\alpha \tag{7}$$

Relația (7) redă tocmai faptul că este suficient ca un semnal u_α aparținînd constituentului x_i să nu se obțină experimental, pentru ca acesta să nu existe în probă; va rezulta că restul de $(r_i - 1)$ semnale, obținute experimental, aparținînd codului constituentului x_i, aparțin de fapt unuia sau mai multor constituenți ai mulțimii X cu care x_i interferă. Dacă cel puțin un semnal din cele $(r_i - 1)$ semnale u nu aparțin unui constituent x al problemei analitice, atunci acest semnal va reprezenta rezultatul unei erori sau descoperirea unui nou constituent x, în plus față de cei care alcătuiesc problema analitică.

În teoria informației codificării există mai multe teoreme [9], care pot fi aplicate și procesului de codificare/decodificare în chimia analitică:

Teorema 1

Pentru ca să fie posibilă codificarea, utilizînd N semnale din mulțimea U, astfel încît să existe n șiruri de semnale de lungime $r_1, r_2, \ldots, r_n$ care se atașează constituenților x_i, $i = 1,n$, este necesar și suficient să existe inegalitatea:

$$\sum_{i=1}^{n} N^{-r_i} \leqslant 1 \tag{8}$$

Teorema 2

Pentru a se putea efectua o codificare, întrebuinţînd N semnale simple, cu ajutorul cărora să se transmită o cantitate de informaţie ΔH, este necesar ca lungimea medie (r) a şirurilor de codificare ataşate constituenţilor x_i din mulţimea X să respecte inegalitatea:

$$\bar{r} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} r_i \geqslant \frac{\Delta H}{\log_2 N} \qquad (9)$$

Codificarea datelor este o parte integrantă a procesului de transmitere la distanţă a informaţiilor, codificarea binară fiind cea mai utilizată. În cazul proceselor analitice de măsură, bazate pe transmisia la distanţă a datelor, se poate discuta asupra a două canale de transmitere a informaţiei: primul este reprezentat de experimentul analitic, în care analistul nu intervine în cadrul procesului de codificare, iar al doilea este reprezentat de canalul propriu-zis de transmitere a datelor (cablu electric, optic, unde electromagnetice), în care codificarea datelor este realizată de analist. În acest ultim caz, se aplică teorema Shannon-Fano, care se enunţă astfel:

Teorema 3

Dacă există o mulţime de n constituenţi, reprezentînd o cantitate de informaţie $\Delta H(X)$, transmisă pe un canal de comunicaţie al unui proces analitic cu transmitere de date la distanţă, şi, dacă codificarea acestora se efectuează cu ajutorul mulţimii V alcătuită din s semnale simple, $v_1, v_2, \ldots, v_s$, astfel încît să se ataşeze şiruri de semnale simple v, nu fiecărui constituent în parte, ci direct unor şiruri de cîte m constituenţi, atunci lungimea medie a şirurilor de constituenţi codificaţi, L_m, împărţită la m, tinde să se apropie de mărimea inferioară a raportului $\dfrac{\Delta H(X)}{\log_2 s}$, dacă m este suficient de mare.

În teoria informaţiei, raportul $\log_2 s/\Delta H(X)$ se numeşte ritm maxim de transmitere a semnalelor prin canalul de comunicaţie.

3. Parametrii canalului de comunicaţie

Inegalitatea $\Delta H \geqslant H_{\text{a priori}}$ are loc deoarece experimentul analitic este supus unor perturbaţii ale căror cauze nu pot fi total controlate. În teoria informaţiei, aceasta se concretizează prin recepţia unui alt semnal decît cel trimis, deci se obţine o informaţie falsă. În termenii chimiei analitice, aceasta se traduce prin găsirea unui alt constituent x_k diferit de cel existent în probă, x_i, pentru oricare k şi $i \in [1, n]$. Deci se poate vorbi de o probabilitate de eroare în stabilirea existenţei sau inexistenţei unui constituent (dată de valoarea $1-q_i$). A cunoaşte perturbaţia care acţionează pe canal, înseamnă a cunoaşte probabilitatea condiţionată $p(x_k|x_i)$, pentru oricare x_i şi x_k din mulţimea X, reprezentînd probabilitatea de determinare (recepţionare) a constituentului x_k în locul constituentului x_i.

Probabilitatea, ca în probă să existe constituentul x_i, iar prin determinarea lui să se stabilească constituentul x_k, este notată cu $p(x_i, x_k)$ şi este dată de relaţia:

$$p(x_i, x_k) = p(x_i)\, p(x_k \mid x_i) \qquad (10)$$

Probabilitatea de recepţie q_k a constituentului x_k este corelată cu probabilităţile de emisie şi probabilitatea condiţionată $p(x_k|x_i)$, astfel:

$$q_k = \sum_{i=1}^{n} p(x_i, x_k) = \sum_{i=1}^{n} p(x_i)\, p(x_k \mid x_i) \qquad (11)$$

Cantitatea de entropie informaţională, pierdută pe canalul de comunicaţie (experimentul analitic) pentru stabilirea constituentului x_i, are formula [9]:

$$H(X|x_i) = -\sum_{k=1}^{n} p(x_k|x_i)\log_2 p(x_k|x_i) \qquad x_k \neq x_i \qquad (12)$$

Cantitatea de entropie informaţională, care se pierde pentru determinarea întregii mulţimi de constituenţi X, este dată de relaţia:

$$H(X|X) = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} p(x_k, x_i)\log_2 p(x_k|x_i), \qquad k \neq i \qquad (13)$$

Pe baza entropiilor informaţionale definite mai sus, s-au propus următorii parametri importanţi, care caracterizează un canal de transmitere de informaţii [10]:

— Capacitatea, notată cu C şi dată de relaţia:

$$C = \max_{p_i}[H_{\text{a priori}} - H(X|X)] \qquad (14)$$

— Viteza de transmitere a informaţiilor, definită astfel:

$$V = \max_{p_i} \frac{H(X|X)}{\Delta H(X)} \qquad (15)$$

— Debitul de transmisie:

$$D = \max_{p_i} \frac{\Delta H(X)}{\Delta t} \qquad (16)$$

în care, Δt reprezintă intervalul de timp în care se obţine cantitatea de informaţie $\Delta H(X)$.

Bibliografie

1. FRESENIUS, W., „Reviews on Anal. Chem.," Akad. Kiado, Budapest, 1977, p. 11.
2. SPĂTARU, A., „Teoria transmisiunii informaţiei", Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 19.
3. URBANIK, K., Bull. Acad. Polon. Sci, Ser. Sci. Math. Astr. et Phys., 20, 1972, p. 887.
4. LITEANU, C. şi RICA, I., „Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor", Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979.
5. DAVID, V. Rev. Roumanie Chim., 30, 1985, p. 777.
6. SHANNON, C. E., Bell. System Tech. J., 27, 1984, p. 379, 623.
7. DAVID, V. Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 10, 1985, p. 954.
8. * * * „Dicţionar de informatică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981, p. 306.
9. GUIAŞU, S. şi THEODRESCU, R., „Matematica şi informatica", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1965, p. 127, 106.
10. PETRICA, I. şi STEFĂNESCU, V., „Aspecte noi ale teoriei informaţiei", Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1982, p. 54

Intrat în redacţie: 18.V.1988

MARIANA S. IONESCU
GABRIELA PENCU
EUGEN CORNILESCU
RADU COSTESCU
GEORGE E. BAIULESCU

Studii analitice pentru determinarea unor intermediari din sinteza propifenazonei

C.Z.: 615.78:547.57:543.54

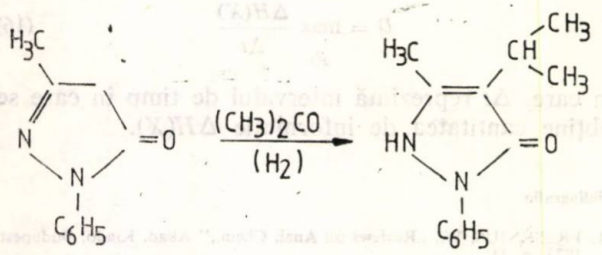
Pentru caracterizarea şi determinarea cantitativă a principalilor intermediari din sinteza propifenazonei, substanţă cu acţiune analgezică, s-a utilizat cromatografia pe strat subţire, corelată cu densitometria, spectrometria de absorbţie în UV şi metoda potenţiometrică.

For the characterization and quantitative determination of the main intermediates of the Propiphenazone (an analgesic substance) synthesis, the thin layer chromatography, the densitometry, the UV absorption spectrometry have been used.

Для установления характеристик и количественного определения основных промежуточных продуктов синтеза пропифеназона, вещества с анальгезчрующим действием, были использованы тонкослойная хроматография, коррелированная с денситометрией, абсорбционная спектрометрия в УФ и потенциометрический метод.

Propifenazona (4-izopropil-2,3-dimetil-1-fenil-5-pirazolona) este un medicament din clasa pirazolonelor cu acţiune antipiretică şi analgezică, recomandat în cefalee, nevralgii, îmbolnăviri degenerative ale coloanei vertebrale şi ale încheieturilor şi în durerile musculare.

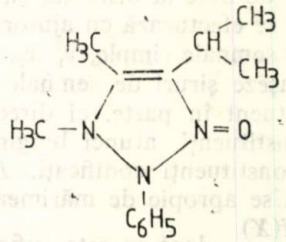
Introducerea radicalului izopropilic în poziţia 4 a nucleului pirazolonic se realizează prin condensarea fenil-metil-pirazolonei(FMP) cu acetonă, în prezenţa unui catalizator de hidrogenare, conform următoarei scheme de reacţie:



În condiţiile reacţiei, alături de 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolona (FMIpd), se mai pot forma: un produs intermediar, 1-fenil-3-metil-4-izopropiliden-5-pirazolona ($FMI_{pd}P$), şi un produs secundar.

Dr. chim. MARIANA S. IONESCU, chim. GABRIELA PENCU, dr. ing. EUGEN CORNILESCU şi ing. RADU COSTESCU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.
Prof. dr. doc. GEORGE E. BAIULESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Metilarea FMIP cu dimetilsulfat conduce direct la propifenazonă (PF):



Dată fiind asemănarea de structură şi, respectiv, de proprietăţi chimice ale materiei prime, intermediarilor şi produsului finit, s-a făcut apel la o serie de tehnici de lucru cum ar fi: cromatografia pe strat subţire, spectrometria de absorbţie în UV şi potenţiometria, pentru a putea diferenţia şi caracteriza toţi aceşti compuşi. Toate aceste studii analitice întreprinse au servit la optimizarea procesului tehnologic de sinteză.

Partea experimentală

Toţi intermediarii şi produsele secundare, ce au constituit obiectul prezentului studiu analitic au fost sintetizaţi şi caracterizaţi prin analiză elementară, spectrometrie de absorbţie în UV şi IR, spectrometrie RMN.

Ceilalţi reactivi utilizaţi au fost de puritate analitică.

Determinările densitometrice au fost efectuate cu un spectrofotometru pentru cromatograme Opton KM-3 (Opton Fein Technike GmbH), după separarea prealabilă a componentelor pe plăci cromatografice cu silicagel GF_{254} 10/20 cm (Merck), cu o

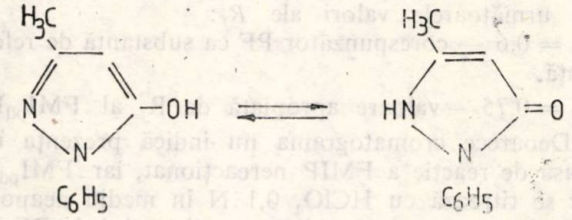
grosime de strat de 0,25 mm, utilizînd ca fază mobilă, sistemul de solvenţi cloroform-eter etilic (9:1 v/v).

Spectrele de absorbţie în UV ale soluţiilor metanolice ale compuşilor studiaţi şi toate determinările de absorbanţă s-au efectuat cu ajutorul aceluiaşi spectrofotometru Opton.

Determinările potenţiometrice s-au realizat cu ajutorul unui ansamblu automat de titrare, compus din titratorul TTT-2, autobiureta ACU-12 şi înregistratorul SBR 2c (Radiometer). S-a utilizat sistemul de electrozi sticlă—calomel (tip Radiometer).

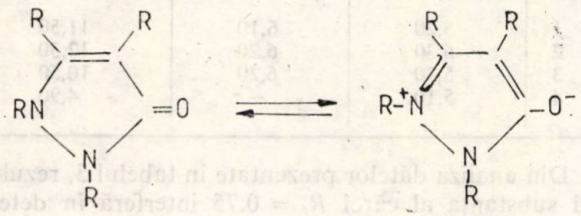
Rezultate şi discuţii

Este cunoscut faptul că derivaţii pirazolonici prezintă un caz special de tautomerie. Astfel, atît în stare solidă cît şi în soluţie ei se pot găsi într-una din următoarele forme:



Prin spectrometrie de absorbţie în UV, R o m a i n şi C o l l e t e r [1] au determinat pk_a pentru FMP, găsind o valoare de $1{,}5 \pm 0{,}05$, în concordanţă cu observaţia lui V e i b e l [2], referitoare la caracterul acid al 5-pirazolonelor. Este deci posibil că probele de FMP să fie titrate cu NaOH 0,1 N în mediu de alcool—apă, curbele de titrare fiind foarte bine conturate şi prezentînd salturi nete de *p*H la punctele de echivalenţă.

Studiind posibilităţile determinării pirazolonelor prin titrare în mediu de acid acetic glacial, V e i b e l şi colaboratorii [3—5] au urmărit efectul substituenţilor la N_1, C_3 şi C_4 din nucleul pirazolonic şi au atribuit bazicitatea pirazolonelor unui fenomen de rezonanţă, cu formarea unei structuri fenolbetainice:



Existenţa unei asemenea structuri justifică posibilitatea titrării tuturor derivaţilor pirazolonici ce intervin în sinteza propifenazonei, cu $HClO_4$ 0,1N în acid acetic glacial. Diferiţii radicali (izopiril, metil), grefaţi pe molecula FMP, nu afectează proprietăţile acide sau bazice ale derivaţilor respectivi, într-o asemenea măsură, încît aceştia să poată fi titraţi diferenţial.

Orice încercare făcută în acest sens, prin schimbarea solventului sau prin utilizarea amestecurilor de solvenţi, nu a condus la rezultate pozitive.

Din acest motiv, s-a utilizat tehnica cromatografiei pe strat subţire, pentru a separa şi apoi pentru a determina cantitativ componentele masei de reacţie rezultate la alchilarea reductivă a FMP. Utilizînd ca fază mobilă un amestec de cloroform—eter etilic 9:1 (v/v), s-a obţinut o bună separare a celor trei constituenţi, lucru confirmat şi de valorile R_f($R_{f\,FMP} = 0{,}6$; $R_{f\,FMIP} = 0{,}7$; $R_{f\,FMI_{pd}P} = 0{,}8$). Dată fiind volatilitatea mare a constituenţilor fazei mobile, este necesar ca developarea plăcii să se facă la temperatură scăzută (10—15°C), astfel încît să se menţină constantă compoziţia fazei mobile, pe tot parcursul developării.

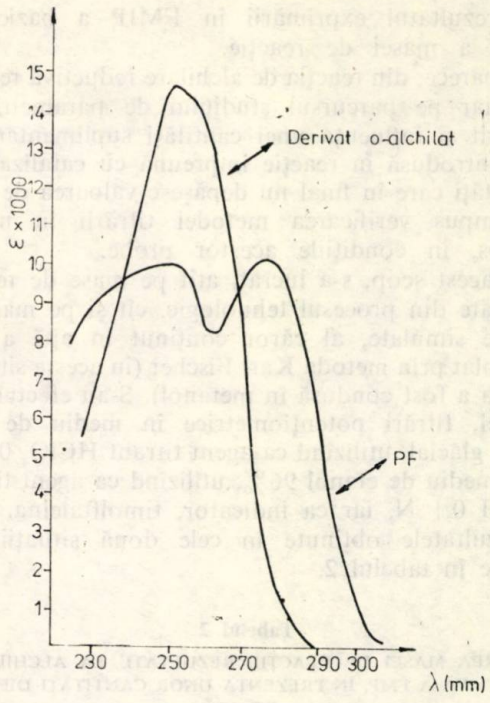


Fig. 1. Spectrele de absorbţie în UV ale PF şi derivatului O-alchilat.

Rezultatele obţinute prin această tehnică de lucru, pentru cîteva din masele de reacţie rezultate în cadrul studiului de parametri efectuat în vederea optimizării tehnologiei, sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA MASEI DE REACŢIE REZULTATE LA ALCHILAREA REDUCTIVĂ A FMP

Probă	Titrare potenţiometrică (exprimat în FMIP), %	CSS		
		FMIP, %	FMP, %	$FMI_{pd}P$, %
1	9,90	9,30	0,20	0,14
2	10,10	9,90	0,13	0,10
3	10,50	10,35	—	—
4	10,70	10,75	—	—
5	9,20	8,90	0,20	—

Deoarece tehnica cromatografiei pe strat subţire este mai laborioasă, a fost dublată pe tot parcursul studiului de parametri, cu metoda titrării potenţiometrice, efectuate cu $HClO_4$ 0,1 N, în mediu de acid acetic glacial. Rezultatele obţinute sînt trecute la prima coloană a tabelului 1. Valorile prezentate

sînt rezultatul exprimării în FMIP a bazicității totale a masei de reacție.

Deoarece, din reacția de alchilare reductivă rezultă apă, iar pe parcursul studiului de parametri s-a urmărit și influența unei cantități suplimentare de apă, introdusă în reacție împreună cu catalizatorul (cantități care în final nu depășesc valoarea de 5%) s-a impus verificarea metodei titrării în mediu neapos, în condițiile acestor probe.

În acest scop, s-a lucrat, atît pe mase de reacție rezultate din procesul tehnologic, cît și pe mase de reacție simulate, al căror conținut în apă a fost controlat prin metoda Karl Fischer (în aceste situații, reacția a fost condusă în metanol). S-au efectuat, în paralel, titrări potențiometrice în mediu de acid acetic glacial, utilizînd ca agent titrant $HClO_4$ 0,1 N, și în mediu de etanol 96%, utilizînd ca agent titrant NaOH 0,1 N, iar ca indicator, timolftaleina.

Rezultatele obținute în cele două situații sînt trecute în tabelul 2.

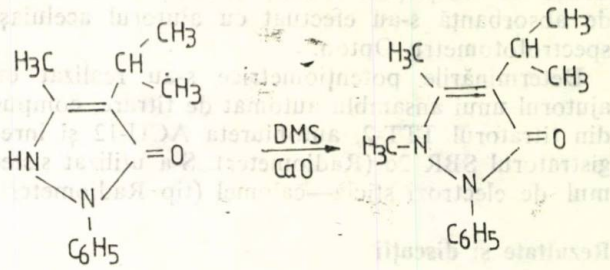
Tabelul 2

TITRAREA MASEI DE REACȚIE REZULTATE LA ALCHILAREA REDUCTIVĂ A FMP, ÎN PREZENȚA UNOR CANTITĂȚI DIFERITE DE APĂ

Probă	Apă, %	FMIP, %	
		titrare cu NaOH 0,1 N (timolftaleină)	titrare cu $HClO_4$ 0,1 N (potențiometric)
1	—	7,70	7,70
2	—	8,30	8,20
3	1	9,00	9,00
4	1,5	5,60	5,50
5	1,5	6,65	6,60
6	3	5,60	5,40
7	3	6,65	6,50
8	5	6,70	6,30
9	5	7,10	6,75
10	5	9,70	9,10
11	5	8,70	8,15
12	5	8,60	8,00

Din analiza datelor prezentate în tabelul 2, se constată că pentru probe lipsite de apă sau cu un conținut ce nu depășește 2%, valorile obținute prin cele două metode coincid. Cînd conținutul de apă al probei supuse la analiză depășește 3%, diferențele înregistrate între cele două metode de titrare sînt nete, titrarea în mediu de acid acetic glacial conducînd la valori mai mici, datorită faptului că apa influențează echilibrul de disociere al FMIP în acid acetic. Pentru aceste motive, autorii propun ca titrarea masei de reacție de la alchilarea reductivă a FMP să se efectueze cu NaOH 0,1 N, în mediu de etanol 96%. Deoarece, și în aceste condiții de lucru, intervine interferența FMP nereacționat, prezent în masa de reacție, rezultatele obținute în acest mod trebuiesc obligatoriu corelate cu informațiile asupra compoziției masei de reacție, obținute prin cromatografie pe strat subțire (lucru confirmat și de rezultatele prezentate în tabelul 1).

O altă etapă a studiului analitic efectuat a avut în vedere caracterizarea masei de reacție rezultate la metilarea cu dimetilsulfat a FMIP, în prezența oxidului de calciu:



Era de așteptat ca o asemenea masă de reacție să conțină, alături de produsul dorit, propifenazonă (PF) și, eventual, FMIP nereacționat. Cromatogramele obținute pentru primele probe de studiu au pus în evidență existența a două spoturi principale cu următoarele valori ale R_f:

$R_f = 0{,}6$ — corespunzător PF ca substanță de referință.

$R_f = 0{,}75$ — valoare apropiată de R_f al $FMI_{pd}P$.

Deoarece cromatograma nu indică prezența în masa de reacție a FMIP nereacționat, iar $FMI_{pd}P$ nu se titrează cu $HClO_4$ 0,1 N în mediu neapos, autorii au propus aprecierea conținutului de PF al masei de reacție, prin titrare potențiometrică în mediu de acid acetic glacial, utilizînd sistemul de electrozi sticlă-calomel.

Încercarea de a corela aceste rezultate cu rezultatele obținute prin densitometrarea cromatogramelor nu au condus la rezultate satisfăcătoare. Rezultatele obținute prin cele două tehnici sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

COMPOZIȚIA MASEI DE REACȚIE REZULTATE LA METILAREA FMIP

Probă	C.S.S.		Titrare potențiometrică PF %,
	PF, %	derivat O-alchilat, %	
1	5,20	6,10	11,50
2	6,30	6,20	12,30
3	5,70	6,20	10,50
4	5,10	—	4,90

Din analiza datelor prezentate în tabelul 3, rezultă că substanța al cărei $R_f = 0{,}75$ interferă în determinarea PF prin titrare și în consecință nu poate fi vorba de $FMI_{pd}P$.

Izolarea acestui compus prin C.S.S. preparativă, urmată de analiza lui prin spectrometrie de absorbție în IR și RMN, au condus la concluzia că este vorba de 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-metoxipirazol (O-alchil derivat), deoarece, în spectrul IR al compusului, dispare banda caracteristică grupării $>C=O$ de la 1 670 cm^{-1} și apare o bandă intensă la $\nu = 1100\ cm^{-1}$ caracteristică grupării —O—CH_3. De asemenea, în spectrul RMN (^1H) apare o deplasare chimică $\delta = 3{,}63$ p.p.m., datorită protonului din gruparea —O—CH_3.

Pe produsul astfel izolat s-a verificat încă o dată posibilitatea titrării lui cu $HClO_4$ 0,1 N în acid acetic glacial. Reluarea determinărilor densitometrice, în condiţiile în care se dispune de un etalon pentru spotul cu $R_f = 0,75$, au condus la datele cuprinse în coloana a III-a a tabelului 2.

În cadrul studiului de parametri, a fost necesară determinarea conţinutului de derivat 0-alchilat în masa de reacţie, printr-o metodă de analiză mai rapidă decît cromatografia pe strat subţire, care să elimine interferenţele provocate de restul constituenţilor masei. În acest sens s-a constatat că, în domeniul de lungimi de undă $\lambda = 280—295$ nm, există diferenţe importante între coeficienţii molari de absorbţie ai propifenazonei(PF) şi ai derivatului 0-alchilat (fig. 1), motiv pentru care s-a încercat determinarea PF prin spectrometrie de absorbţie în UV, la $\lambda = 290$ nm.

Pentru soluţii metanolice de PF, legea Lambert-Beer se verifică la $\lambda = 290$ nm, în domeniul de concentraţii cuprinse între 6—54,50 μg/ml.

Rezultatele comparative obţinute pentru masele de reacţie rezultate la metilarea FMIP, prin cele 3 tehnici de lucru menţionate, sînt cuprinse în tabelul 4.

Din analiza datelor din tabel se constată, pe de o parte, posibilitatea înlocuirii C.S.S. cu spectrometria de absorbţie în UV pentru determinarea conţinutului de PF al masei de reacţie, iar, pe de altă parte, posibilitatea utilizării titrării în mediu neapos, în situaţia în care proba nu conţine derivat 0-alchilat. Trebuie remarcat faptul că, în cazul determinărilor de absorbţie în UV, efectuate pe o masă de reacţie ce conţine solvent—acetonă, trebuie avută în vedere şi absorbanţa proprie a acetonei la această lungime de undă.

Tabelul 4

PREZENTAREA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR OBŢINUTE, PENTRU COMPOZIŢIA MASEI DE REACŢIE REZULTATE LA METILAREA FMIP

Probă	Titrare potenţiometrică (exprimată în PF)	UV (det. PF, %)	C.S.S.	
			PF, %	derivat 0-alchilat, %
1	12,25	6,20	6,30	6,10
2	8,90	4,70	4,10	4,70
3	6,90	4,90	4,90	1,60
4	9,20	9,80	9,50	—
5	4,80	5,00	5,10	—
6	12,80	12,40	12,10	0,40
7	9,30	8,70	8,60	0,70
8	9,50	8,70	8,80	0,70

Bibliografie

1. ROMAIN, P. şi COLLETER J. C., Compt. Rend., 247, 1958, p. 1456.
2. VEIBEL S., KJAER J. şi PLEJL E., Acta. Chem. Scand., 5, 1951, p. 1283.
3. VEIBEL, S., Chem. Anal., 3, 1958, p. 207
4. VEIBEL, S., EGGERSEN, J. şi LINHOLT, S., Acta Chem. Scand., 6, 1952, p. 1066.
5. VEIBEL S., EGGERSEN, J. şi LINHOLT, S., Acta Chem. Scand, 8, 1954, p. 768.
6. KASHIMA, H., SYOJI, M. şi TSUCHIJA, T., Eisei shikenjo Hôkoku, 74, 1956, p. 15

Intrat în redacţie: 17.X.1988

recenzii

* * * High pressure Chemistry and Biochemistry, **Chimia şi biochimia presiunilor înalte**, R. van Eldik şi J. Jonas (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, 1987, 468 pag.

Volumul cuprinde lucările prezentate în cadrul simpozionului „Progrese în studiul sistemelor chimice şi biochimice la presiuni înalte", organizat de ASI la Corfu, Grecia (1986).

Succesele înregistrate în acest domeniu sînt datorate atît perfecţionării aparaturii, care permite măsurători statice şi dinamice la presiuni de cîteva ordine de mărime mai înalte ca pînă acum, cît şi creşterii disponibilităţii echipamentului pentru presiuni mari. Aceasta a condus la evoluţii remarcabile în diverse domenii ale fizicii şi chimiei şi, mai ales, în biochimie.

Structura capitolelor cărţii respectă gruparea iniţială pe secţiuni a lucrărilor. În primul capitol, se prezintă aspectele generale şi fizice ale chimiei presiunilor înalte şi legătura cu disciplinele înrudite, subliniindu-se fenomenele la nivel atomic şi molecular. Este analizat stadiul actual al teoriei fluidelor dense şi aplicarea acestor metode la studiul lichidelor comprimate la şoc. Pentru gazele înalt comprimate se constată variaţia monotonă a proprietăţilor cu temperatura şi presiunea, spre deosebire de comprimarea la presiuni moderate şi joase cînd variaţia proprietăţilor termofizice prezintă mari anomalii.

Sînt ilustrate modificări ale comportării compuşilor sau amestecurilor la temperatură şi presiune ridicată: — tranziţii continue din stare ionică în stare metalică; — solubilizarea solidelor în gaze dense supercritice; — separarea fazelor fluide în sisteme de polimerizare. În acest scop, au fost adaptate, pentru condiţiile specifice de lucru, cele mai diverse tehnici analitice pentru a se stabili: densitatea, transportul elctric, difuzia de neutroni, difuzia laser şi difuzia laser Raman etc.

Al doilea capitol cuprinde lucrări privind chimismul proceselor la presiuni înalte, abordînd aspecte ale transformărilor chimice anorganice şi organice. Desfăşurarea reacţiilor organice (asupra cărora influenţa presiunii este evidentă), grupate în reacţii induse, accelerate şi inhibate de presiune, este tratată din punct de vedere cinetic şi al mecanismului. Dintre procesele anorganice suscită interes reacţiile complecşilor metalelor tranziţionale cu liganzi anorganici sau organici.

Al treilea capitol este rezervat transformărilor biochimice la presiuni ridicate. Sînt expuse rezultatele studiilor privind modificarea proprietăţilor dinamice şi structurale ale biomembranelor, disocierii şi denaturării proteinelor.

T. STOICA

ANGELA HARLES
LUDMILA ŢURCANU
CORNELIA CIUCĂ
VASILE V. COŞOFREŢ

Studii analitice pentru determinarea cantitativă a esculinei din scoarţa de *Aesculus Hyppocastanum*

C.Z.: 543.544:543.32:547.918

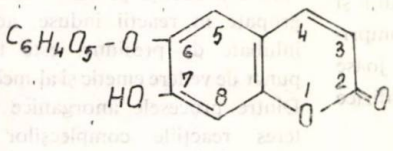
Lucrarea prezintă studiile analitice elaborate în vederea determinării cantitative a esculinei în prezenţa fraxinei, cumarine izolate din scoarţa de Aesculus Hyppocastanum. Sînt prezentate condiţiile de separare a celor două cumarine prin cromatografie pe strat subţire şi determinarea ulterioară a acestora prin spectrometrie în UV sau densitometrie.

The paper deals with the analytical studies regarding the quantitative determination of the aesculine in the presence of the fraxine, two coumarins isolated from Aesculus Hyppocastanum bark. The separation conditions of the two coumarins by TCL and the subsequent determination by UV spectroscopy and densitometry are presented.

В работе представлены аналитические исследования, проведенные с целью количественного определения эскулина в присутствии фраксина — кумаринов, изолированных из коры Aesculus Hyppocastanum. Описаны условия разделения указанных двух кумаринов при помощи тонкослойной хроматографии с их последующим определением при помощи УФ спектрометрии или денситометрии.

Frecvenţa crescîndă a maladiilor vasculare a determinat o accentuare a necesităţilor terapeutice în medicamente venotonice de tip vitamina P, dintre care rutozidul are o aplicabilitate practică cunoscută, urmat de esculină, cu o utilizare mai recentă, dar diversificată, în numeroase produse farmaceutice.

Tehnologia de obţinere a esculinei (I) foloseşte ca materie primă *Hyppocastani cortex* (scoarţa de castan), recoltată de pe tulpinile şi ramurile arborelui *Aesculus hyppocastanum* (castan sălbatic). Produsul conţine două heterozide cumarinice — esculozida şi fraxozida, alături de o mare varietate de taninuri mixte, posedînd proprietăţi tonice, slab febrifuge, hemostatice, şi datorită esculozidei capilar protectoare [1].

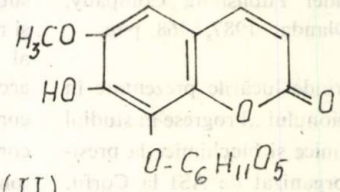


(I)

Esculina (esculozida), sau 6,7-hidroxicumarin-6-glucozida, este o cumarină glicozidată din clasa cumarinelor naturale. Acestea sînt produse naturale, derivaţi ai benzopiranului, cu o funcţie cetonică în poziţia α, ceea ce le conferă proprietăţi specifice.

Esculina posedă proprietatea de factor *P* sau factor de permeabilitate, mărind rezistenţa capilarelor sanguine şi împiedicînd transvazarea elementelor figurate ale sîngelui.

Fraxina (II), care se găseşte alături de esculină în scoarţa de castan, este un diuretic puternic, favorizînd eliminarea acidului uric:



(II)

Cîteva indicaţii din literatura de specialitate se referă la evidenţierea sau determinarea cantitativă a esculinei din produse vegetale şi, mai cu seamă, din produse farmaceutice condiţionate.

Astfel, P a v l o v a [2] recomandă o metodă spectrometrică de determinare a esculinei din drajeuri, în care aceasta se află alături de rutozid, vitamina C, şi vitamina K, fără o prealabilă separare a acestora. S o b i c z e w s k a [3] recomandă o metodă microcolorimetrică de determinare a esculinei din preparate farmaceutice, metodă care utilizează reactivul Folin Ciocîlteu. L u t o m s k i [4]

Farm. ANGELA HARLES, farm. LUDMILA ŢURCANU, ing. CORNELIA CIUCĂ şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

abordează o metodă de separare a esculinei din preparate farmaceutice sub formă de granule şi tablete, utilizînd o coloană de poliamidă, după care esculina este eluată cu apă şi absorbanţa soluţiei obţinute este măsurată la $\lambda = 334$ nm. Grujic-Varic [5] separă esculina de fraxină, prin cromatografie pe hîrtie impregnată cu cationi ca, de exemplu Fe^{3+}, Ca^{2+} sau Zn^{2+}, în sistemul metanol—acid acetic—apă (4:1:5).

În lucrare, sînt prezentate studiile analitice elaborate în vederea determinării cantitative a esculinei, în prezenţa fraxinei, cumarine izolate în amestec din scoarţa de castan.

Metodele analitice elaborate de autori şi prezentate în această lucrare, stau la baza optimizării parametrilor tehnologici de obţinere a esculinei din acest produs vegetal.

Partea experimentală

1. *Reactivi, soluţii şi materiale*

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică:

— soluţie metanolică de esculină etalon $c = 0{,}01\%$ (soluţia A), pentru trasarea spectrului de absorbţie în UV, pentru verificarea legii Lambert-Beer şi pentru determinări prin densitometrie;

— soluţie metanolică de esculină etalon $c = 0{,}5\%$ (soluţia B), pentru trasarea spectrului de absorbţie în UV, după o prealabilă separare prin C.S.S. şi eluarea spoturilor corespunzătoare, în vederea trasării curbei de calibrare $Abs = f(c)$.

— soluţii extractive (materie primă): 2 g material vegetal (scoarţă de castan) se percolează o oră cu 50 ml CH_3OH, se filtrează, iar filtratul se transferă într-un balon cotat de 50 ml, care se completează la semn cu metanol (soluţia C). Această soluţie se utilizează pentru separarea prin cromatografie pe strat subţire şi determinarea ulterioară a esculinei prin spectrometrie în UV. 2 ml din soluţia C se transferă într-un balon cotat de 50 ml şi se completează la semn cu metanol (soluţia D). Soluţia D se foloseşte pentru determinarea esculinei şi fraxinei prin densitometrie.

— soluţii de tonifiant periferic, ce conţin esculină: 5 ml produs se diluează cu 5 ml CH_3OH (soluţia E). Această soluţie se foloseşte pentru separarea prin C.S.S. a esculinei şi determinarea acesteia prin spectrometrie în UV după o prealabilă eluare cu CH_3OH din faza staţionară. 2,5 ml produs se diluează cu CH_3OH în balon cotat de 25 ml; 2,5 ml din această soluţie se diluează cu CH_3OH în balon cotat de 25 ml (soluţia F). Această soluţie se foloseşte pentru determinarea esculinei şi fraxinei prin densitometrie.

— plăci cromatografice standardizate GF_{254} (Merck) cu dimensiunile de 10/20 cm şi grosimea stratului, 0,25 mm;

— plăci cromatografice preparate în laborator (10/20 cm) cu silicagel G, avînd grosimea stratului, 0,25 mm, activate o oră, la 105°C;

— faza mobilă: acetat de etil—metanol—apă (100:16,5:13,5).

2. *Aparatură:*

— spectrofotometru UV-VIS (model 1800: Pye Unicam);

— densitometru PMQ 3 (Opton) prevăzut cu integrator (Metrawatt 311);

— microseringă Hamilton, 10 μl;

— micropipete, 0,1 ml.

3. *Procedee analitice*

a) determinarea esculinei din materia primă (scoarţa de castan) — metoda spectrometrică în UV.

Pe placa cromatografică preparată în laborator se aplică de două ori cîte 50 μl soluţie C şi de două ori cîte 50 μl soluţie etalon B. După uscare, se introduce placa în vasul cromatografic cu developant şi se lasă să migreze pe o distanţă de circa 15 cm. Se scoate placa cromatografică şi se usucă în curent de aer. Se localizează spoturile corespunzătoare esculinei (etalon şi probă) în lumină UV, se decupează stratul de silicagel corespunzător fiecărui spot, introducîndu-se separat în flacoane mici conice, peste care se adaugă 10 ml CH_3OH. Se agită timp de 5 minute şi se filtrează în baloane cotate de 25 ml, repetînd operaţia cu încă 10 ml metanol, după care se completează la semn cu metanol.

Absorbanţele celor 4 soluţii metanolice (două etalon şi două probă) se citesc la $\lambda = 339$ nm, în cuve de 1 cm, faţă de CH_3OH.

Pentru calculul concentraţiei de esculină din proba de materie primă, se compară absorbanţele citite la spectrofotometru.

b) determinarea esculinei din materia primă (scoarţa de castan) — metoda densitometrică.

Pe placa cromatografică GF_{254} se aplică în ordine: 2, 4, 6 şi 8 μl soluţie etalon esculină (soluţia A) şi de două ori cîte 5 μl soluţie probă (soluţia D). După uscare, se introduce placa în vasul cromatografic şi se lasă să migreze pe o distanţă de 15 cm, utilizînd acelaşi sistem de solvenţi ca la punctul a). Se scoate placa cromatografică şi se usucă în curent de aer, după care se densitometrează la $\lambda = 339$ nm, prin baleiaj în direcţia de migrare a solventului. Se înregistrează ariile vîrfurilor cromatografice corespunzătoare spoturilor etalon şi ale celor corespunzătoare spoturilor probă şi se compară în vederea calculării concentraţiei de esculină din proba de materie primă. Pentru evaluarea concentraţiei de fraxină din probă, aria vîrfurilor cromatografice, corespunzătoare acesteia, se compară de asemenea cu ariile etaloanelor de esculină.

c) determinarea esculinei din produsul tonifiant periferic ce conţine esculină — metoda spectrometrică.

Pe placa cromatografică preparată în laborator, se aplică de două ori cîte 50 μl soluţie E şi de două ori cîte 50 μl soluţie etalon B. Se procedează în continuare ca la punctul a).

d) determinarea esculinei din produsul tonifiant periferic ce conţine esculină — metoda densitometrică.

Se procedeaza ca la punctul b) cu deosebirea că, în loc de soluţia D, se aplică pe placa cromatografică cîte 5 μl în două puncte diferite, din soluţia F.

Tabelul 1

PRODUSE FARMACEUTICE CU ESCULINĂ

Nr. crt.	Denumirea medicamentului, firma, țara	Componentele medicamentului	Mod de condiționare	Indicații terapeutice
1	ANAVENOL Spofa Cehoslovacia	Esculină — 1,5 mg Rutin-Na — 30 mg Dihidro-ergocristin — 0,5 mg	Drageuri Soluție buvabilă	Insuficiență venoasă, sindrom prevaricos
2	AESCORIN Steigerwald R.F.G.	Esculină — 10 mg Hesperidin — 10 mg Sparteină — 15 mg Rutin-NA — 50 mg	Fiole Drageuri Soluție Supozitoare	Varice, hemoroizi flebite, edeme.
3	MAUDOR Endopharm R.F.G.	Esculină — 0,03 Extr. *Rusci aculeati* — 0,30	Drageuri	Tulburări circulatorii periferice
4	SANDOVEN Sandoz Elveția	Esculină — 1,5 mg Rutin-Na — 30 mg Dihidro-ergocristin — 0,5 mg	Drageuri Soluție buvabilă	Tulburări circulatorii periferice și cerebrale
5	VENESCIN Herbapol R. P. Polonă	Esculină — 0,0005 g Rutin — 0,015 g Extr. sem. *Hyppocast sic* — 0,025	Drageuri	Varice, hemoroizi, flebite
6	CYCLOVEN Tempelhof R.F.G.	Esculină — 7,5 mg Rutin-Na — 125 mg Extr. seminţe castan 31,2 mg	Fiole Drageuri Soluție	Tulburări circulatorii periferice, varice
7	PEDOPUR (VENO-RUGARD) Rugard R.F.G.	Esculină — 0,02 g Extr. *Vitis vinif* — 12 g Sorbit — 5,25 g	Soluție buvabilă	Tulburări circulatorii periferice, varice
8	SOLVASAL Promonta R.F.G.	Esculină — 5 mg Rutin — 10 mg Acid nicotinic — 30 mg.	Drageuri	Tulburări circulatorii periferice, varice
9	VASO-PANIT Krewel R.F.G.	Esculină — 0,25 g Rutozid — 0,5 g Hesperidin — 0,5 g	Soluție buvabilă 50 ml	Tulburări circulatorii periferice, varice
10	ESCOSYL 50 Roussel Franța	Esculină — 50 mg	Fiole a 10 mg și 50 mg	Tulburări circulatorii periferice, varice
11	ESCULORBIN Roussel Franța	Metil-4-Esculină — 20 mg Vitamina C — 200 mg	Comprimate	Tulburări circulatorii periferice, varice
12	AZAMEN Efeka R.F.G.	Esculină — 6 mg Guajazulen — 3 mg Extr. *Sedi* — 125 mg Extr. *Ononidis* — 100 mg	Drageuri	Tulburări circulatorii periferice, varice

Rezultate și discuții

Deși folosită frecvent în preparatele străine (vezi tabelul 1), esculina nu figurează ca monografie decît în farmacopeea franceză [6], dar în care nu este indicată metoda de determinare cantitativă.

Pentru determinarea celor două cumarine (esculina și fraxina) din scoarța de castan și dintr-un produs tonifiant periferic realizat în institutul nostru, dat fiind faptul că cele două componente sînt foarte apropiate din punct de vedere structural, s-a abordat, în prealabil, tehnica de separare prin cromatografie pe strat subțire.

În acest sens, s-au experimentat mai multe sisteme cromatografice, incluzînd faze staționare și faze mobile diferite.

Sistemul cu cea mai bună rezoluție, care a fost ulterior utilizat în toate studiile analitice, a constat în folosirea silicagelului G ca fază staționară și a amestecului de solvenți format din acetat de etil—metanol—apă (100:16,5:13,5), folosit ca fază mobilă. Interacțiunile dintre principalele componente din produsul vegetal sau produsul tonifiant (esculină și fraxină) și faza staționară și, respectiv, faza mobilă, sînt complexe. În această situație coexistă interacțiuni cu formare de legături de hidrogen sau de tip dipolar.

Studiile analitice întreprinse de autori au vizat după separarea esculinei de celelalte componente și mai ales de fraxină, două aspecte:

a) reluarea (extracția) esculinei separate din stratul de silicagel, utilizînd ca solvent CH_3OH și deter-

Tabelul 2

SISTEME CROMATOGRAFICE

Nr. crt.	Fază staţionară	Fază mobilă	Observaţii
1	Silicagel G	acetat de etil—metanol—apă (100:165:13,5)	separă 7 spoturi bine delimitate; esculina $R_f \sim 4,47$;
2	Silicagel G	toluen—formiat de etil—acid formic (5:4:1)	toţi compuşii rămîn la start
3	Silicagel G	metanol	separă 2 spoturi care prezintă zone de difuziune
4	Silicagel G	benzen—acetonă (9:1)	toţi compuşii rămîn la start
5	Silicagel G	benzen—acetat de etil (9:1)	toţi compuşii rămîn la start
6	Poliamidă	alcool etilic—apă (6:4)	separă 3 spoturi, din care, două se întrepătrund
7	Poliamidă	metanol	separă 4 spoturi bine delimitate
8	Celuloză (Avicel)	acid acetic—apă (1:1)	toţi compuşii migrează împreună
9	Celuloză (Avicel)	metanol	separă 2 spoturi, din care unul prezintă zonă de difuziune

minarea ulterioară a acesteia, prin spectrometrie în UV;

b) densitometrarea spoturilor separate, corespunzătoare esculinei şi fraxinei.

În cazul primei variante, a fost necesară cunoaşterea spectrului de absorbţie în domeniul UV, precum şi liniaritatea funcţiei Abs = f(c). Spectrul de absorbţie în UV a unei soluţii metanolice de esculină (fig. 1), indică pentru aceasta un maxim de absorbţie la λ = 339 nm, fapt pentru care toate estimările — atît spectrometrice cît şi densitometrice — s-au efectuat la această lungime de undă.

Extracţia esculinei din stratul de silicagel s-a realizat prin agitarea acesteia cu metanol, la temperatura camerei.

Liniaritatea dreptei Abs = f(c) s-a verificat în intervalul 4—32 μg/ml (fig. 2).

În condiţiile de lucru conferite de sistemul cromatografic nr. 1 (tabelul 1), au fost apoi stabilite condiţiile optime pentru determinarea cantitativă, prin densitometrie, a esculinei precum şi evaluarea fraxinei, atît din scoarţa de *Aesculus hyppocastanum* cît şi din produsul tonifiant realizat de autori.

Spectrul de absorbţie al esculinei, înregistrat direct pe placa cromatografică, a prezentat acelaşi maxim de absorbţie ca şi în soluţie (λ = 339 nm), ceea ce a dovedit că interacţiunile dintre aceasta şi adsorbant nu sînt de natură să modifice spectrul de absorbţie.

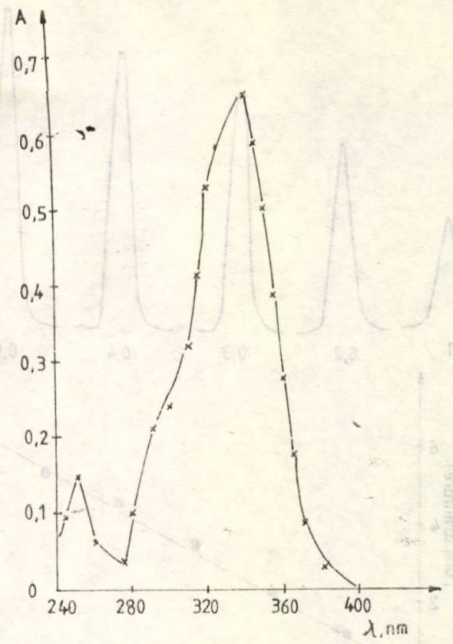


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în UV al soluţiei de esculină maxim de absorbţie pentru λA = 339 nm.

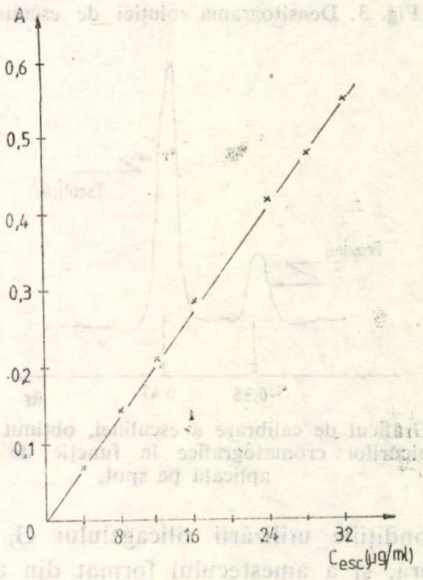


Fig. 2. Verificarea legii Lambert-Beer.

Înregistrarea, de asemenea, a spectrului de absorbţie al fraxinei, pe placa cromatografică, a confirmat faptul că nu există diferenţe semnificative între spectrul acesteia şi spectrul esculinei.

Dependenţa arie—vîrf cromatografic = f(c) a arătat de asemenea o bună liniaritate în domeniul 0,1—0,5 μg esculină/spot (fig. 3).

Evaluarea fraxinei, separată satisfăcător de esculină, în condiţiile sistemului cromatografic nr. 1 (fig. 4), s-a realizat prin compararea ariei spotului corespunzător acesteia, cu aria unui spot de esculină etalon, aceasta deoarece nu există diferenţe semnificative între absorbanţele molare ale celor două substanţe, precum şi din lipsa unei substanţe de referinţă.

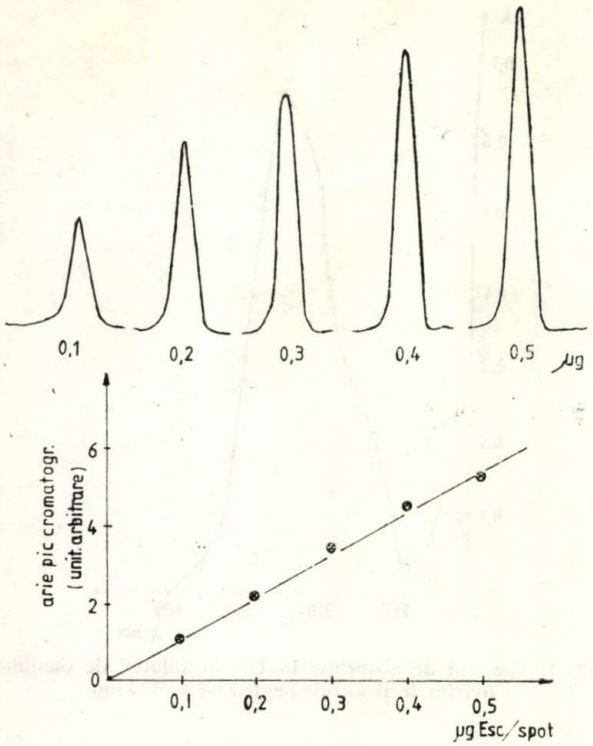


Fig. 3. Densitograma soluţiei de esculină.

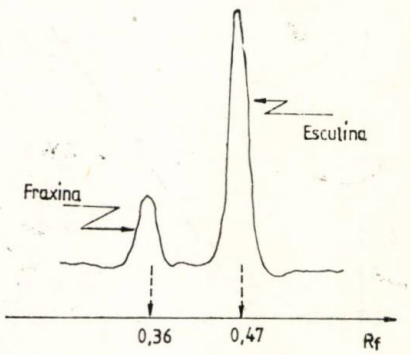


Fig. 4. Graficul de calibrare a esculinei, obţinut prin integrarea picurilor cromatografice în funcţie de cantitatea aplicată pe spot.

În condiţiile utilizării silicagelului G, ca fază staţionară, şi a amestecului format din acetat de etil—metanol—apă (100:16,5:13,5), au fost separaţi din extractul de scoarţă de castan, 7 compuşi, dintre care doi majoritari; esculina, separată la $R_f \sim 0{,}47$, prezentînd o fluorescenţă albastră şi fraxina, la $R_f \sim 0{,}36$, prezentînd o fluorescenţă verde (fig. 5).

Utilizînd, în paralel, ambele metode propuse, s-a determinat conţinutul în esculină din scoarţa de *Aesculus hyppocastanum* şi din extractul bioactiv obţinut dintr-un amestec de produse vegetale, ce include şi scoarţa de castan. Rezultatele analitice obţinute (tabelul 3) sînt comparabile, ceea ce demonstrează că metodele propuse sînt aplicabile la determinarea esculinei, atît din materialul vegetal, cît şi din preparatele farmaceutice sau extractele vegetale.

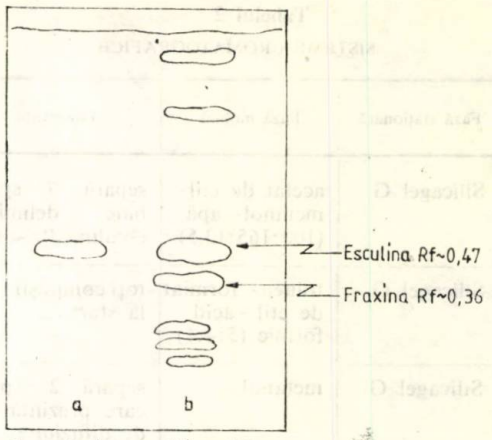


Fig. 5. Cromatograma pe strat subţire a soluţiei extractive din scoarţa de castan:
a — esculină etalon;
b — extract din scoarţă de *Aesculus Hyppocastanum*

Tabelul 3

DETERMINAREA ESCULINEI ŞI FRAXINEI DIN SCOARŢA DE *AESCULUS HYPPOCASTANUM* ŞI DINTR-UN EXTRACT BIOACTIV

Proba analizată	Esculină, %		Fraxină, %
	spectrometric	densitometric	densitometric
Scoarţa de *Aesculus hyppocastanum*	6,2±3%	6,8±7%	1,54±3%
Extract bioactiv	0,94±2,5%	1,0±5%	0,25

Concluzii

S-au elaborat două metode analitice, aplicabile la determinarea esculinei din scoarţa de *Aesculus Hyppocastanum* şi a unui extract bioactiv, conţinînd esculină.

Prima, constă în determinarea spectrometrică a acesteia, după o separare prealabilă prin C.S.S. şi extracţia din stratul de adsorbant cu CH_3OH, iar cea de-a doua, constă în densitometrarea spoturilor corespunzătoare esculinei, separate prin C.S.S.

A doua metodă face posibilă determinarea esculinei în prezenţa fraxinei, componentă majoră şi apropiată structural, care însoţeşte esculina în produsele studiate.

Metoda densitometrică poate fi extinsă şi la determinarea esculinei şi a fraxinei din alte preparate farmaceutice, conţinînd acest principiu activ.

Bibliografie

1. GRIGORESCU, E. şi STĂNESCU M., „Farmacognozie", Ed. Medicală Iaşi, 2, 1971.
2. PAVLOVA, A., Farmaciya (Sofia), 19, nr. 3, 1969, p. 20.
3. SOBICZEWSKA, M., Acta. Pol. Pharm. 29, nr. 1, 1972, p. 65.
4. LUTOMSKI, J., Diss. Pharm. Pharmaceutical, 19, nr. 4, 1967, p. 417,
5. GRUJIC-VARIC, J., Glasnic Hermicara Tehnol. Bose Hercegovine, nr. 13—14, 1965, p. 105
6. * * * Farmacopeea franceză, Ediţia a IX-a I, p. 235.

Intrat în redacţie: 11.II.1988

AURELIA MEGHEA
MIHAELA DRĂGĂNOIU
MARGARETA NICOLAU
AGNETA LIEBMAN

Eliminarea prin adsorbție a impurificării organice din ape saline

C.Z.: 628.543 : 661.3

S-a studiat posibilitatea valorificării, în industria produselor clorosodice, a apelor reziduale provenite de la instalația de obținere a izocianaților destinați fabricării poliuretanilor. S-au făcut testări de adsorbție pentru reținerea impurificatorilor organici existenți în acest sistem de ape cu conținut ridicat de substanțe minerale. Dinamica adsorbției pe cărbune activ AD-3 a indicat o reducere de peste 90% a încărcării organice, la un consum de 1 kg adsorbant pentru tratarea unui metru cub de apă. Mediul salin și pH-ul alcalin au favorizat îndepărtarea componentelor organice.

The possibility of turning to good account the waste waters, from the manufacturing of isocyanates for the polyurethanes production, has been studied with a view to use them in the soda chlorine products. Adsorption tests for the retention of the organic impurities in the water system with a high content of mineral substances have been carried out. The dynamics of adsorption on AD-3 active carbon indicated a 90% reduction of the organic charge, at a consumption of 1 kg adsorbant for the treatment of one cubic meter of water. The saline medium and the alkaline pH favoured the removal of the organic components.

Изучалась возможность использования в промышленности хлоросодовых продуктов, сточных вод с установки получения изоцианатов, предназначенных для производства полиуретанов. Были проведены испытания по адсорбции для удаления органических загрязнителей, присутствующих в этой системе воды с высоким содержанием минеральных веществ. Динамика адсорбции на активированном угле AD-3 показала снижение органической нагрузки на более 90%, при расходе 1 кг адсорбента для обработки одного кубометра воды. Солевая среда и щелочной pH способствовали удалению органических компонентов.

La instalația de obținere a izocianaților necesari fabricării poliuretanilor, rezultă ape cu încărcare minerală ridicată: 5—15% NaCl, 1,5% Na_2CO_3, 1,5% NaOH, 0,1% $NaNO_3$. Valorificarea acestor ape reziduale saline în industria produselor clorosodice este limitată de existența unei impurificări organice cu compuși toxici, nebiodegradabili: 0,3 g/l clorbenzen, 0,3 g/l poliamine și 4,4' — diamino difenil — metan, 2 mg/l toluilendiamină etc. Întrucît tehnologia de epurare prevede incinerarea acestor ape, autorii au studiat posibilitatea eliminării prin adsorbție a impurificatorilor organici, în condițiile specifice de *p*H și de concentrație în sărurile minerale prezente. Deoarece în țara noastră nu se produc adsorbanți destinați special tratării apelor, testările de adsorbție s-au efectuat pe cărbune activ tip AD-3, pentru care s-a constatat o eficiență relativ mai bună în reținerea substanțelor organice dizolvate în soluții apoase [1].

1. Premise teoretice

Pentru a anticipa eficiența adsorbției în aceste condiții, s-a analizat influența *p*H la adsorbția substanțelor organice din soluții apoase, pe cărbune activ, precum și efectul salin [2].

Primul factor influențează adsorbția specifică a substanțelor dizolvate, prin modificarea structurii electronice, ca urmare a echilibrelor protolotice, în timp ce al doilea factor determină modificări în structura solventului, în urma proceselor de hidratare a ionilor anorganici.

Impurificatorii organici analizați în această lucrare sînt compuși aromatici, mono-, di- sau polisubstituiți, cu grupe funcționale Cl, CH_3 și NH_2. Dintre acestea, primele două accentuează caracterul hidrofob al inelului aromatic, micșorînd solubilitatea în apă, în timp ce grupa hidrofilă amino, facilitează dizolvarea, conferind sistemelor formate în urma protonării caracteristicile unor soluții diluate de electroliți slabi.

Într-adevăr, dacă solubilitatea benzenului în apă, la 25°C, este de 23 mmol/l, pentru toluen este de 6,1, pentru clorbenzen, de 4,34, pentru anilină, de 388, pentru *p*-cloranilină, de 24 mmol/l etc. [2].

Caracterul aromatic favorizează adsorbția compușilor organici pe cărbune activ, care, după cum se știe, are loc, preponderent, prin legături van der Waals slabe. Astfel, deși cărbunii activi au suprafața neomogenă din punct de vedere energetic, aceasta nu se reflectă pe izoterma de adsorbție deoarece forțele van der Waals și, îndeosebi, cele de dispersie sînt nespecifice.

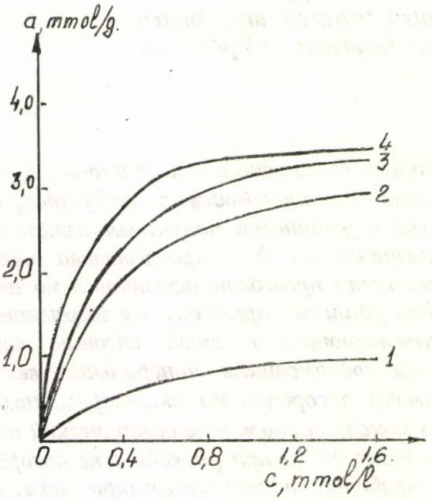
Substanțele organice, cu molecule mici nepolare sau conținînd numai grupe polare hidrofobe, și care au din această cauză solubilitate mică în apă, interacționează slab cu struc-

Dr. chim. AURELIA MEGHEA și dr. ing. MIHAELA DRĂGĂNOIU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MARGARETA NICOLAU și ing. AGNETA LIEBMAN, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — București.

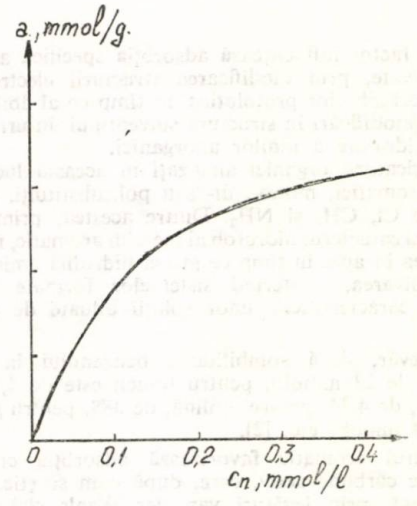
tura solventului şi se reţin uşor pe cărbunii activi, solubilitatea lor fiind în general mult mai mică decît adsorbţia maximă posibilă, astfel încît capacitatea lor de adsorbţie practic nu poate fi determinată pe baza izotermelor experimentale obţinute în regim static, pe care apare doar porţiunea iniţială liniară. În cazul moleculelor cu grupări hidrofile, a căror solubilitate crescută în apă este facilitată, îndeosebi, de prezenţa legăturilor de hidrogen, are loc o perturbare puternică a structurii apei, ceea ce favorizează reţinerea componentei organice în faza adsorbită.

Dacă dizolvarea are loc cu ionizarea moleculelor desolvate, cîmpul electrostatic al acestor ioni determină orientarea dipolilor de apă înconjurători, mărind astfel energia de hidratare (calculată pe un ion-gram de substanţă). Întrucît hidratarea particulelor intensifică legăturile acestora cu solventul, rezultă că adsorbţia ionilor hidrataţi va fi mai redusă decît a moleculelor neionizate. Această apreciere este ilustrată prin variaţia adsorbţiei specifice a *p*-cloranilinei în funcţie de *p*H (fig. 1a).

Se constată o creştere a adsorbţiei, odată cu creşterea *p*H, pînă la atingerea valorii pK_a corespunzătoare echilibrului de ionizare, după care adsorbţia se menţine constantă, deoarece la valori de $pH > pK_a$, în soluţie există doar moleculele neionizate [3].



a



b

Fig. 1: a) izoterme de adsorbţie ale *p*-cloranilinei la diferite *p*H-uri;

1— 0; *2*— 3,8; *3*— 4,4; *4*— 4,8; *5*— 11,85.

b) adsorbţia specifică în funcţie de concentraţia moleculelor neionizate.

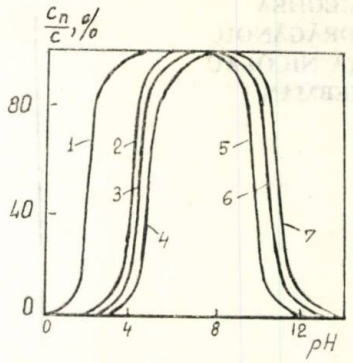


Fig. 2. Dependenţa fracţiei de molecule neionizate de *p*H-ul soluţiilor:

1 — *p*-nitroanilina; *2* — p-cloranilina; *3* — anilina; *4* — *p*-toluidina; *5* — *p*-clorfenol; *6* — fenol; *7* — *p*-crezol.

Concentraţia moleculelor neionizate se poate calcula din diagrame de tipul celor prezentate în figura 2, obţinute pe baza relaţiilor:

$$C_n = \frac{1}{1 + \frac{K^a}{[H^+]}},$$

pentru substanţe cu caracter slab acid:

$$C_n = \frac{1}{1 + \frac{K_b[H^+]}{10^{-14}}},$$

pentru substanţe cu caracter slab bazic.

Dacă se reprezintă izotermele măsurate la diferite *p*H-uri, prin dependenţa adsorbţiei specifice de concentraţia moleculelor neionizate, se constată că, pentru acelaşi electrolit slab, toate izotermele de adsorbţie coincid (fig. 1b) şi se reprezintă pe aceeaşi curbă, care poate fi numită izoterma „reală" de adsorbţie a substanţei date din soluţie.

Rezultă, de aici, că adsorbţia substanţelor organice din soluţii apoase, pe cărbuni activi, este favorizată de *p*H ridicat, pentru compuşi cu caracter slab bazic, şi de *p*H scăzut, pentru cei cu caracter acid, în aceste condiţii în sistem fiind predominante speciile moleculare neionizate.

În prezenţa electroliţilor tari, de obicei săruri ale metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase, se constată variaţii ale adsorbţiei specifice, ca urmare a creşterii polarităţii soluţiei în funcţie de tăria ionică.

Prin studii privind influenţa sărurilor minerale asupra adsorbţiei substanţelor organice, ca: alcooli, fenoli, amine, acizi etc. [2], s-a constatat că, în general, are loc intensificarea adsorbţiei electroliţilor slabi sau a neelectroliţilor, în prezenţa sărurilor minerale, efect determinat de legarea unei părţi de solvent pe seama hidratării ionilor.

Astfel, solubilitatea la 25°C a anilinei scade de la 388 mmol/l în apă, la 310 mmol în soluţie, 1 M de KNO_3, 260 mmol/l în NaCl 1 M, 230 mmol/l în $MgSO_4$ 1 N şi 85 mmol/l în $MgSO_4$ 1 M. Concomitent, izoterma de adsorbţie a anilinei din soluţia 1 M de NaCl este situată deasupra izotermei de adsorbţie din apă (fig. 3), iar adsorbţia din soluţie de $CaCl_2$ şi $MgSO_4$ este şi mai intensă.

Prin introducerea corecţiei la calculul apei de hidratare, se constată că toate izotermele de adsorbţie determinate în prezenţa diferitelor săruri coincid pentru o substanţă organică dată similar efectul produs de *p*H asupra concentraţiei speciilor neionizate.

Din influenţa efectului salin asupra adsorbţiei electroliţilor slabi, se poate determina cifra de hidratare a sărurilor, obţinîndu-se o bună concordanţă cu rezultatele obţinute din determinări de solubilitate şi de distribuţie.

Din analiza datelor de literatură prezentate, se poate conchide pentru sistemul de impurificatori organici prezentaţi în această lucrare, că *p*H-ul alcalin nu influenţează adsorb-

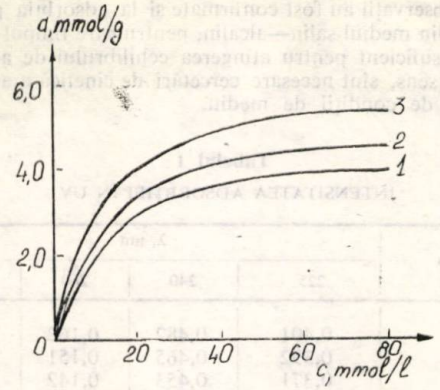


Fig. 3. Izoterme de adsorbţie pentru anilină:
1 — din soluţie apoasă; *2* — din soluţie NaCl 1 M; *3* — din soluţii $CaCl_2$ 1M şi $MgSO_4$ 1M.

ţia compuşilor cu grupe hidrofobe (clorbenzenul, toluenul) şi favorizează adsorbţia componentelor aminoaromatice. De asemenea, conţinutul ridicat de săruri va determina o sporire suplimentară a reţinerii compuşilor organici pe cărbune activ, justificînd astfel alegerea adsorbţiei, ca procedeu optim pentru eliminarea impurificării organice din acest sistem cu încărcare minerală ridicată. Aceste premise teoretice au fost confirmate de rezultate experimentale obţinute pe sistemul analizat.

2. Caracterizarea spectrală a sistemului analizat

Deoarece încă nu există ape „reale" provenite de la această fabricaţie, experienţele de adsorbţie s-au efectuat pe componente individuale şi pe amestecuri sintetice cu compoziţia indicată în fişa tehnologică: (componentele individuale fiind: clorbenzen, *p*-cloranilină, diamino-difenilmetan, (MDA) de puritate p.a., un produs tehnic conţinînd MDA şi poliamine).

S-a constatat că un amestec sintetic de compoziţia prezentată iniţial nu se poate obţine prin simpla amestecare a soluţiilor apoase saline ale componentelor individuale, solubilitatea acestora fiind în general mult mai mică. De aceea, pentru prepararea amestecului sintetic s-a procedat astfel: 0,5 g produs tehnic de MDA şi poliamină s-au omogenizat într-un mojar de sticlă, cu 3 ml clorbenzen, iar amestecul obţinut s-a transvazat într-un litru de saramură, conţinînd 15% NaCl, 1,5% NaOH, 1,5% Na_2CO_3. Sistemul eterogen de emulsie şi suspensie astfel obţinut se agită mecanic timp de o oră, după care se filtrează prin filtru cutat, reţinîndu-se excesul de componente organice solide şi lichide rămase nedizolvate. Se obţine, astfel, o soluţie salină saturată în compuşii organici, care după filtrare este perfect transparentă, fiind posibilă determinarea spectrală a compoziţiei şi efectuarea experimentelor de adsorbţie.

Se consideră că, în aceste condiţii, se obţine o apă cu caracteristici similare celei industriale destinate epurării, deoarece procesul tehnologic este simulat, iar etapa de epurare prevede o pretratare prin aerare şi coagulare-filtrare pentru spargerea emulsiei şi îndepărtarea particulelor în suspensie.

Determinarea concentraţiei fiecărui component este destul de dificilă întrucît amestecul sintetic studiat are o compoziţie chimică complexă. În acest caz, s-a procedat la determinarea globală a impurificării organice, prin spectrofotometrie de absorbţie în UV [4].

Pentru a aprecia posibilitatea determinării spectrale în condiţiile specifice de încărcare salină impuse de această tehnologie, s-au analizat spectrele electronice în soluţie pentru componentele individuale: clorbenzen şi MDA, precum şi pentru amestecul sintetic.

În figura 4 este ilustrată influenţa factorilor de mediu asupra spectrului electronic al clorbenzenului. Curba 4—1 reprezintă spectrul de absorbţie în apă, caracterizat prin cele două benzi de absorbţie specifice: prima, foarte intensă, la 215 nm şi a doua, mai slabă, la 260 nm, atribuite inelului aromatic substituit cu clor. Dizolvarea clorbenzenului în

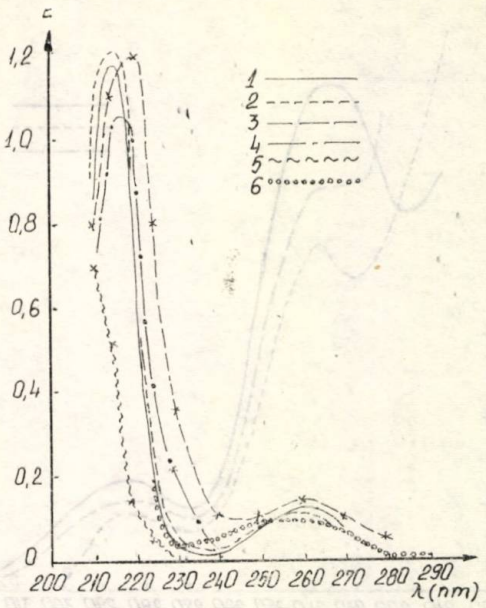


Fig. 4. Spectre electronice ale clorbenzenului (CB):
1 — 0,223 g/l CB în apă; *2* — 0,223 g/l CB în 1,5% NaOH; *3* — 0,3 g/l CB în 1,5% NaOH + 15% NaCl + 1,5% Na_2CO_3; *4* — 1,5% NaOH+15% NaCl + 1,5% Na_2CO_3 — faţă de martor apă; *5* — 1,5% NaOH + 15% NaCl — faţă de martor apă; *6* — 0,3 g/l CB în 1,5% NaOH + 15% NaCl faţă de martor 5.

NaOH 1,5% nu produce modificări importante ale spectrului (curba 4—2). Adăugarea în soluţie a sărurilor (1,5% NaCl şi 1,5% Na_2CO_3) produce deplasarea maximului de absorbţie, intens la 220 nm (curba 4—4), datorită, îndeosebi, anionului carbonat, aşa cum rezultă din curba 4—5, în care este redat spectrul de adsorbţie al solventului salin—alcalint

Rezultă că, pentru analiza compoziţiei sistemului în aces. mediu salin prin spectroscopie de adsorbţie în UV, este necesară eliminarea din soluţie a anionilor carbonat şi azotat, mediul format de 15% NaCl şi 1,5 % NaOH fiind practic transparent peste 220 nm (curba 4—5), pentru a putea studia evoluţia componentelor organice. Într-adevăr, spectrul electronic al clorbenzenului în 15% NaCl şi 1,5% NaOH faţă de proba martor 15% NaCl şi 1,5% NaOH (curba 4—6) se poate înregistra începînd cu $\lambda = 225$ nm şi practic coincide în continuare cu spectrul iniţial (4—1) al clorbenzenului în apă, faţă de proba martor formată din apă distilată.

În figura 5—1, este prezentat spectrul de absorbţie al 4,4'-diamino difenil-metanului pur (MDA p.a.) în apă, evidenţiindu-se banda inelului aromatic, la 240 nm, şi banda corespunzătoare tranziţiei $n \rightarrow \pi^*$, caracteristice grupării auxocrome amino. Aceste benzi se regăsesc, uşor modificate ca intensităţi, în produsul tehnic MDA+poliamină (curbele 5—2 şi 5—3) introdus în amestecul cu clorbenzen, atît în apă cît şi în mediul salin.

Intensitatea mai mică a benzilor în apă (fig. 5—2), faţă de spectrul în mediu salin (fig. 5—3), se poate datora protonării parţiale, posibile în primul caz, care determină un efect spectral hipocrom, în timp ce în mediul salin—alcalin toate grupările amino sînt sub formă de bază liberă (neionizată).

Din caracterizarea spectrală a sistemului studiat, se poate trage concluzia că pentru aprecierea cantitativă a evoluţiei conţinutului de impurificatori, în cursul epurării, pot fi alese următoarele lungimi de undă analitice: 225, 240, 260, şi 290 nm, corespunzătoare absorbţiilor maxime ale tranziţiilor electronice ale componentelor.

Mediul salin—alcalin, în care se vor efectua testările de adsorbţie, format din: 15% NaCl şi 1,5% NaOH (*p*H 12), excluzînd 1,5% Na_2CO_3 şi 0,1 $NaNO_3$, care sînt în concentraţie mică, prezintă acelaşi cation şi nu aduce modificări importante ale caracteristicilor de adsorbţie. Pentru a compensa acest conţinut de săruri, toate experimentele s-au efectuat la limita superioară a concentraţiei de NaCl (15%).

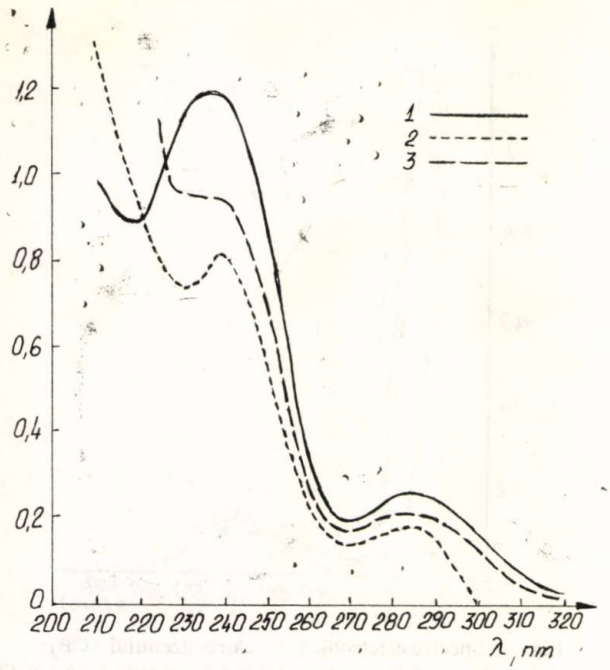


Fig. 5. Spectre electronice:
1 — 0,3 g/l MDA; *2* — 0,3 g/l MDA + poliamină + 3 ml CB în apă; *3* — idem în 1,5% NaOH + 15% NaCl.

Spectrele electronice au fost înregistrate pe un spectrofotometru tip VSU-1-Yena Zeiss, în cuve de cuarț (0,5 cm), folosind drept martor o soluție de 15% NaCl și 1,5% NaOH.

3. Testări de echilibru ale adsorbției

Pentru experimentele de adsorbție a fost necesară pregătirea corespunzătoare a adsorbantului, pentru eliminarea impurităților organice din pori, care ar falsifica determinările de adsorbție și ar reduce transparența în domeniul ultraviolet, în timpul măsurătorilor spectrofotometrice.

În acest scop, cărbunele AD 3 folosit (circa 100 g) a fost spălat cu apă, apoi cu cîte 1 l de metanol, cu amestec 1:1 în volume de metanol și benzen, din nou cu metanol și apoi cu apă distilată, pînă la perfecta transparență în intervalul 210—230 nm.

Pentru determinările de adsorbție în regim static, s-au amestecat cantități variabile de cărbune (între 0,1—1 g) cu 100 ml soluție, s-au agitat mecanic timp de o oră, după care s-au măsurat spectral concentrațiile externe de echilibru (c_i) ale componentelor organice din soluție. Concentrațiile interne (adsorbția specifică q) s-au calculat folosind ecuația de bilanț.

$$q = \left(c_i^0 - c_i\right)\frac{V}{m}$$

unde: c_i^0 reprezintă concentrațiile inițiale (c_i, c_i^0 în g/l), q, g adsorbat/g cărbune, V, volumul de soluție (în l) și m, masa de cărbune în grame.

În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile spectrale ale probelor conținînd amestecul sintetic de analizat, înainte și după adsorbție.

Evaluarea conținutului de impurificatori organici prin gradul de oxidare cu $KMnO_4$ a condus la rezultatele din tabelul 2, care au stat la baza calculului izotermei de adsorbție.

Rezultatele obținute în regim static, în mediul salin-alcalin analizat, conduc la o capacitate de adsorbție redusă, de 36—40 mg/g de cărbune, ceea ce infirmă dovezile teoretice și experimentale prezentate în literatură. Acestea sugerează faptul că, în aceste condiții de mediu, echilibrul de adsorbție nu se atinge la aceiași parametri ca în soluții apoase, conținutul ridicat de săruri, densitatea (1,11—1,12 kg/m³) și viscozitatea, mai mari, îngreunînd procesele de difuziune în micropori.

Aceste observații au fost confirmate și la adsorbția paracloranilinei din mediul salin—alcalin, pentru care timpul de o oră a fost insuficient pentru atingerea echilibrului de adsorbție. În acest sens, sînt necesare cercetări de cinetică a adsorbției în astfel de condiții de mediu.

Tabelul 1

INTENSITATEA ADSORBȚIEI ÎN UV

g C/r*	λ, nm			
	225	240	260	290
0/10	0,401	0,482	0,162	0,106
0,1/10	0,392	0,465	0,151	0,092
0,15/10	0,371	0,453	0,142	0,090
0,2/10	0,312	0,435	0,125	0,079
0,3/10	0,282	0,405	0,113	0,068
0,4/10	0.230	0,325	0,092	0,051
0,5/5	0,421	0,580	0,172	0,097
0,75/5	0,301	0,505	0,145	0,082
1,0/5	0,082	0,210	0,070	0,041

* — raportul de diluare.

Tabelul 2

IZOTERMA DE ADSORBȚIE PENTRU AMESTECUL SINTETIC, $C^0 = 0{,}4$ g/l

Nr. crt.	$\frac{m}{g, C}$	c_i, g/l	q, g/l
1	0,10	0,39	0,01
2	0,15	0,37	0,02
3	0,20	0,31	0,045
4	0,30	0,28	0,040
5	0,40	0,23	0,042
6	0,50	0,21	0,038
7	0,75	0,15	0,033
8	1,00	0,04	0,036

4. Experimente dinamice

Pentru simularea procesului de epurare la scară industrială, în flux continuu, s-a studiat dinamica adsorbției în acest sistem, pe o coloană de cărbune activ AD 3 pregătit pentru adsorbție. Parametrii coloanei de adsorbție au fost:

— 50 g cărbune AD 3 granulat; diametru 3 cm, înălțime 15 cm; viteză de curgere $v = 50$ cm/h care asigură un timp de contact al soluției în coloană, de 18—20 min.

Pentru a intra în regim difuzional normal, coloana a fost contactată inițial cu soluția de săruri, timp de 2 ore, după care s-a introdus soluția conținînd amestecul sintetic de circa 0,6 g/l substanțe organice și s-au colectat probe de cîte 100 ml, care au fost măsurate spectrofotometric.

După cum rezultă din datele spectrale prezentate în tabelul 3, conținutul de impurificatori organici este adsorbit pe coloană în proporție de peste 95%, în efluent rămînînd sub 60 mg/l substanțe organice și asigurîndu-se astfel o epurare avansată a soluției saline.

Pînă la străpungere, s-a trecut prin coloană un volum de 50 l de soluție salină, conținînd amestecul sintetic de impurificatori organici și asigurîndu-se în final, o epurare de circa 90%, adică scăderea impurificării organice, de la 600 mg/l, la sub 60 mg /l.

Rezultă că în procesul de epurare a acestui sistem, poate fi trecut prin coloană un volum de 1 m³ de apă pe 1 kg cărbune AD 3, care reține 400 g de substanțe organice, făcînd posibilă folosirea soluției saline eluate, în industria produselor clorosodice.

Tabelul 3

DATE SPECTROFOTOMETRICE DE DINAMICĂ A ADSORBȚIEI (EXTINCȚII)

Nr. crt.	Volumul, l	Raport de diluare	λ, nm			
			225	240	260	290
0	0	10	0,440	0,730	0,232	0,134
1	0,5	—	0,227	0,305	0,094	0,062
2	1,0	—	0,182	0,294	0,096	0,064
3	5,0	—	0,298	0,422	0,125	0,075
4	10,0	—	0,321	0,463	0,138	0,084
5	15,0	—	0,305	0,462	0,140	0,090
6	20,0	—	0,284	0,442	0,121	0,063
7	25,0	—	0,350	0,531	0,160	0,106
8	30,0	—	0,343	0,492	0,220	0,117
9	35,0	—	0,620	0,885	0,240	0,160
10	40,0	10	0,238	0,332	0,100	0,068

5. Concluzii

S-a studiat teoretic și experimental, la scară de laborator, posibilitatea eliminării prin adsorbție a unor impurificatori organici specifici tehnologiilor de obținere a izocianaților și intermediarilor.

Sistemul de ape reale a fost simulat prin prepararea unui amestec sintetic de compoziție similară, modificările de compoziție în urma testărilor de adsorbție fiind analizate spectrofotometric în ultraviolet.

Experimentele de adsorbție au confirmat premisele teoretice conform cărora, mediul salin și *p*H-ul alcalin favorizează reținerea prin adsorbție a acestui tip de impurificatori organici pe cărbune activ.

Dinamica adsorbției pe o coloană cu cărbune activ AD 3 a condus la o epurare de peste 90% a încărcării organice sub 60 mg/l pentru 1 m³ de apă/1 kg cărbune, cu o viteză de curgere de 50 cm/h.

Bibliografie

1. STERNBERG, S., ș.a., Hidrotehnica, **27**, nr. 11, 1982, p. 339.
2. KOGANOVSCHI, A. M., LEVCENCO, T. M., și KIRICENCO, V. A., „Adsorbția rastvorenih veștcestv", Ed. Naucova dumca, Kiev, 1977.
3. ALBERT, A. și SERGENT, E. P., „Constante de ionizare ale acizilor și bazelor, Himia, Moscova, 1982.
4. MEGHEA, A., HOLBAN, V. și ROJANSCHI, V., Hidrotehnica, **27**, nr. 3, 1982, p. 90.

Intrat în redacție: 18.II.1988

recenzii

KISS K.: Problem Solving with Microbeam Analysis. **Soluții practice în analiza cu microfascicul.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1988, 410 pag.

Ultimele decade s-au caracterizat prin realizări spectaculoase în domeniul aparaturii de laborator destinate chimiei analitice. În această categorie, se încadrează și instrumentele analitice ce utilizează microfascicule. Ele au marele avantaj că permit o evaluare rapidă la micro- sau submicrocoală, atît a suprafețelor, cît și a structurii interne a probei analizate. Utilizarea instrumentelor cu microfascicul au evidențiat strînsa corelație între microstructură și proprietățile macroscopice (rezistență mecanică, rezistență la coroziune, conductivitate, activitate catalitică etc.) ale materialelor solide. Pentru a înțelege și controla proprietățile materialelor, acestea trebuie să fie caracterizate din punctul de vedere al microstructurii lor.

În ultimele două—trei decade s-a dezvoltat o întreagă serie de instrumente cu microfascicul, precum și tehnicile de investigație aferente. O clasificare a celor mai utilizate instrumente s-ar putea face după sistemul de detecție utilizat, în instrumente prevăzute cu microsonde fotonice, electronice și, repsetciv, ionice. Toate acestea sînt prezentate, mai mult sau mai puțin detaliat, în volumul de față, al șaptelea din seria de Studii în Chimia Analitică editată de E. Pungor, W. Simon, H. Malisa și J. Inczédy. În redactarea acestei lucrări, obiectivul declarat al autoarei a fost acela de a realiza un îndrumar al aplicațiilor industriale ale tehnicilor cu microfascicol. Cartea tratează aspecte de ordin practic, care vine să completeze lucrările teoretice deja editate. S-a urmărit, astfel, pregătirea cititorului în vederea unei posibile opțiuni asupra uneia dintre multiplele tehnici cu microfascicul din punctul de vedere al eficienței și al prețului de cost, doi factori esențiali în rezolvarea problemelor complexe ale industriei moderne.

Prima din cele două părți ale volumului face o trecere în revistă a diferitelor tehnici de analiză prezentînd comparativ, atît limitele, cît și avantajele lor. Începînd cu cîteva note istorice (capitolul 1), sînt apoi prezentate, pe scurt, conceptele de bază și tehnicile înrudite în cazul microscopiei optice (capitolul 2) microscopiei electronice (capitolele 3 și 4) precum și în cazul tehnicilor de investigare a suprafețelor (capitolul 5). O atenție specială este acordată caracterizării microcomponentelor electronice, capitolul 6 al volumului fiindu-i rezervat în exclusivitate. Problemele de natură calitativă ale analizei chimice sînt abordate din punctul de vedere al posibilităților de utilizare a tehnicilor cu microfascicul, în capitolele 7, 8 și 10 (spectroscopia fotoelectronică, tehnici ce utilizează microfascicule ionice, microsonde moleculare). În foarte multe situații, tehnicile analitice pentru suprafețe sînt complementare, astfel încît, pentru o investigație complexă este de regulă necesar să se efectueze mai multe analize. Pentru soluționarea acestei probleme, firmele specializate au pus în vînzare, relativ recent, instrumente prevăzute cu microsonde multiple. Alături de o privire comparativă asupra tehnicilor analitice de investigare a suprafețelor, capitolul 9 al lucrării de față prezintă schema de principiu și posibilitățile de utilizare ale analizorului complex Shimadzu ASIX-1 000.

În sfîrșt, capitolul 11, ultimul al acestei părți, trasează liniile directoare în elaborarea tehnicii optime pentru o analiză dată.

Partea a II-a a volumului grupează, pe domenii, o serie de „cazuri" concrete. Este vorba de problemele reale cu care s-au confruntat unele laboratoare de specialitate, prezentîndu-se atît „istoricul cazului" cît și soluțiile utilizate în rezolvarea analitică a acestuia. Principalele direcții abordate le constituie industria polimerilor (capitolul 1) și microelectronica (capitolul 2). Posibilitățile de utilizare a analizei cu microfascicul în metalurgie, studiul coroziunii, al materialelor ceramice, al catalizatorilor, al fibrelor, controlul produselor alimentare etc., sînt, de asemenea, discutate pe cazuri concrete în cuprinsul capitolului 3.

Ambele părți ale volumului mai cuprind cîte o bogată bibliografie, astfel alcătuită încît să fie de o deosebită utilitate (ca de altfel întregul volum) analistului care își desfășoară activitatea într-un laborator industrial.

Este dorința autoarei ca lucrarea să constituie un sprijin real în activitatea inginerilor și cercetătorilor ce lucrează în domeniul chimiei analitice industriale, dar și un ghid oferit persoanelor ce coordonează activitatea de organizare și dotare a laboratoarelor de analize, prin prezentarea unor date legate de prețul de cost și de performanțele aparaturii specifice acestui domeniu al chimiei analitice.

D. VÎRTOSU

VASILE COCHECI
CIPRIAN RADOVAN
ARŞEN BUGARSKI
LADISLAU ANDRES

Preepurarea prin electroflotocoagulare a unor ape reziduale cu conţinut de produse etoxilate

C.Z.: 628.543: 541.18.047

Aplicarea electroflotocoagulării la apele reziduale cu conţinut de nonilfenol etoxilat, cu grad de etoxilare n = 8 şi de alcool cetilic etoxilat, cu grad de etoxilare n = 4, a arătat că această metodă poate fi folosită ca procedeu de preepurare. Atît la utilizarea anodului de aluminiu, cît şi a celui de fier, se realizează eficienţa de epurare de 50—90%, evaluate după indicatorul carbon organic total, pentru consumuri de energie mai mici de 1 kWh/m³, sau de 1—2 kWh/m³ (dependente de încărcarea organică şi natura poluanţilor).

The application of electroflotocoagulation to waste waters with a content of ethoxilated nonylphenol (ethoxilation degree n = 8) and oxethyl cetyl alcohol (ethoxilation degree n = 4), showed that this method may be used as a preepuration process. Both with an aluminium anode and with an iron one, epuration efficiencies of 50—90% are obtained, estimated according to the total organic carbon indicator, for energy consumptions higher than 1 kWh/m³, or 1—2 kWh/m³ (depending on the organic charge and on the type of polluting agent).

Применение электрофлотокоагуляции для обработки сточных вод содержащих этоксилированный нонилфенол со степенью этоксилирования n = 8 и этоксилированный цетиловый спирт со степенью этоксилирования n=4 показало, что этот метод может быть использован для предварительной очистки вод. При использовании как алюминиевого, так и железного анода осуществляется 50—90%-ная эффективность очистки, оценённая по индикатору — общему органическому углероду, для потребления энергии ниже 1 квтчас/м³ или равного 1—2 квтчас/м³ (в зависимости от органической нагрузки и природы загрязняющих веществ).

Pentru rezolvarea problemelor complexe, ridicate în prezent de epurarea apelor reziduale şi de protecţia apelor de suprafaţă, se impune extinderea unor procedee de separare eficiente. Procedeele electrochimice oferă adesea alternative avantajoase şi, nu întîmplător, în ultimii 10—20 de ani li se acordă o atenţie mărită [1—10].

Uneori, separarea poluanţilor se poate realiza uşor, cu consum de energie scăzut, metoda putînd fi recuperativă. Aceste scopuri sînt realizabile prin procedeele electrochimice de epurare prin separare. Electrocoagularea, electroflotaţia şi, în special, electroflotocoagularea (ca procedeu combinat de epurare), îmbină avantajele procedeelor clasice (coagulare, flotaţie), cu avantajele noi, oferite de existenţa cîmpului electric, şi a proceselor de electrod, de generarea controlată a microbulelor de gaz, de generarea unui coagulant cu suprafaţă specifică şi activitate, mari. Suplimentar, electroflotaţia şi electroflotocoagularea mai oferă şi alte avantaje, ca de exemplu: posibilitatea separării precipitatelor hidrofile fără o hidrofobizare prealabilă a suprafeţei particulelor, evitarea fragilizării floculelor coagulantului prin absenţa aparaturii în mişcare, gradul înalt de dispersie a microbulelor generate electrochimic şi posibilitatea reglării line a vitezei procesului de separare. Cercetările efectuate se înscriu pe linia preocupărilor privind aplicarea electroflotocoagulării la epurarea unor ape reziduale [11].

Partea experimentală

Principalii indicatori ai apelor supuse epurării prin electroflotocoagulare sînt prezentaţi în tabelul 1. Apele I—IV au fost preparate în laborator, iar apa V a fost luată dintr-o instalaţie industrială. Impuri-

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. CIPRIAN RADOVAN, ing. ARSEN BUGARSKI şi ing. LADISLAU ANDRES, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti. Colectiv Timişoara.

ficatorii acestor ape au fost nonilfenolul etoxilat şi alcoolul cetilic etoxilat — produse tehnice. Nonilfenolul etoxilat, cu grad de etoxilare $n = 8$, a mai conţinut urme de nonilfenol neetoxilat şi circa 5% polietilenglicol. Alcoolul cetilic etoxilat a avut un grad de etoxilare $n = 4$ şi a mai conţinut apă şi polietilenglicol sub 5%.

Tabelul 1

PRINCIPALII INDICATORI AI APELOR SUPUSE EPURĂRII PRIN ELECTROFLOTOCOAGULARE

Apă	Impurificatori	TOC		CCO-Mn	pH	Menţiuni
		g/l	mg/l	mgO_2/l		
I	Nonilfenol etoxilat	2	1180	790	6,5	opalescent (apă sint.)
II	Nonilfenol etoxilat	0,2	118	80	6,5	opalescent (apă sint.)
III	Alcool cetilic etoxilat	0,2	120	28	6,6	opalescent (apă sint.)
IV	Nonilfenol etoxilat şi alcool cetilic 1/1	—	112	56	6,6	opalescent (apă sint.)
V	Nonilfenol etoxilat şi alcool cetilic	—	344	685	6,3	apă reziduală din instalaţie industrială

Electroflotocoagularea s-a efectuat în regim staţionar, discontinuu, într-o celulă adecvată confecţionată din stiplex, cu electrozii dispuşi pe fundul celulei. S-au supus epurării volume de 0,5 l apă reziduală. În proba de epurat s-a introdus clorură de sodiu (1,2 g/l) şi, după caz, pH-ul s-a corectat cu acid sulfuric.

Suprafaţa anodului (placă de aluminiu sau fier) a fost de 0,44 dm^2. Catodul, dispus deasupra anodului, a fost construit din fire de oţel cu diametrul de 0,5 mm, raportul suprafeţelor S_A/S_C fiind egal cu 1,44. Distanţa anod—catod, asigurată de un cadru distanţier din stiplex, a fost de 7 mm. Spuma flotată s-a colectat la suprafaţa de separare lichid—aer, iar probele s-au luat din volumul soluţiei, după întreruperea curentului şi sistarea completă a degajării bulelor de gaz. Circuitul de electroliză a fost prevăzut cu o sursă stabilizată de curent continuu, un voltmetru, un ampermetru şi un coulometru integrator.

Eficienţele de epurare s-au urmărit în funcţie de valorile TOC (carbon organic total), determinate cu un analizor TOC-Beckman 915 A şi de oxidabilitate (CCO-Mn).

Rezultate şi discuţii

În figurile 1 şi 2 se prezintă variaţiile eficienţei de epurare, în funcţie de cantitatea de electricitate (Q), trecută prin celulă pentru apa I (la $pH_i = 2,5$ si 5,0) şi apa II (la $pH_i = 5,0$), în cazul electroflotocoagulării cu anod de aluminiu.

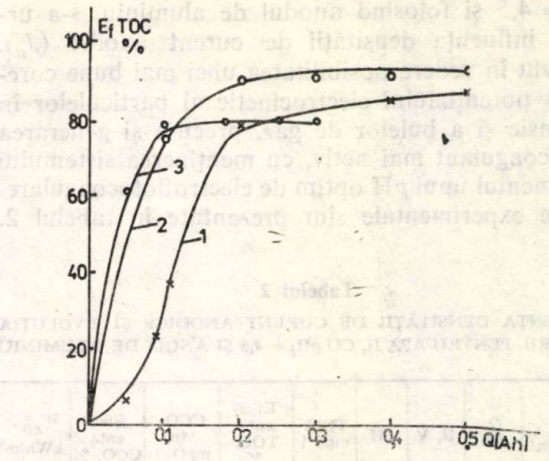


Fig. 1. Variaţia eficienţei de epurare raportată la TOC. *1* — apa I; $pH_i = 2,5$; $J_a = 100$ A/m²; *2* — apa I; $pH_i = 5$; $J_a = 100$ A/m²; *3* — apa II; $pH_i = 5$; $J_a = 100$ A/m².

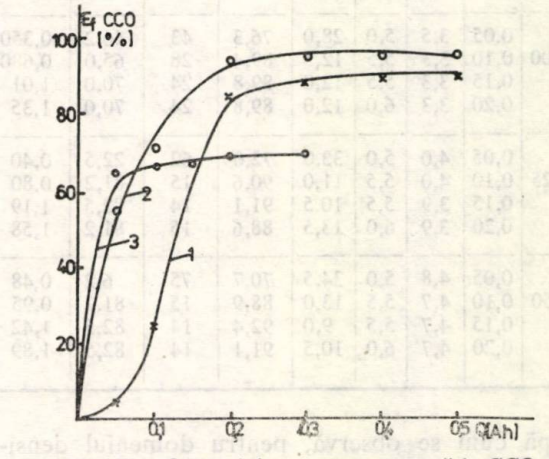


Fig. 2. Variaţia eficienţei de epurare raportată la CCO—Mn: *1* — apa I; $pH_i = 2,5$; $J_a = 100$ A/m²; *2* — apa I; $pH_i = 5,0$; $J_a = 100$ A/m²; *3* — apa II; $pH_i = 5,0$; $J_a = 100$ A/m².

În decursul procesului pH-ul a crescut pînă la 6 în primul caz, pînă la 8,5 în cel de-al doilea caz şi pînă la 6,5 în cel de-al treilea caz. Eliminarea nonilfenolului etoxilat se poate conduce pînă la eficienţe în jur de 90%, raportînd la TOC, şi în jur de 95% raportînd la CCO-Mn, pornind, mai uşor, de la un $pH_i = 5$ (curbele 2 din figuri), cînd impurificatorul are o concentraţie iniţială mai mare (apa I). La scăderea concentraţiei iniţiale a impurificatorului, eficienţele ating 80% prin raportare la TOC şi 66% prin raportare la CCO. Un $pH_i = 5$ satisface mai bine evoluţia procesului, atingerea uşoară a pH-ului de 5,5—6,5 (la $Q = 0,2$ Ah pentru apa I şi 0,1 Ah pentru apa II) ducînd la atingerea pragului maxim de epurare. Consumurile specifice de energie au revenit la 1,17 kWh/m³, respectiv 0,64 kWh/m³.

Întrucît epurarea la concentraţii scăzute ridică probleme mai mari, pentru apa II, pornind de la un

pH_i = 4,5 şi folosind anodul de aluminiu, s-a urmărit influenţa densităţii de curent anodic (J_a). S-a avut în vedere posibilitatea unei mai bune corelaţii a potenţialului electrocinetic al particulelor în suspensie şi a bulelor de gaz, precum şi generarea unui coagulant mai activ, cu menţinerea sistemului în domeniul unui pH optim de electroflotocoagulare. Datele experimentale sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

INFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ANODICE ŞI EVOLUŢIA EPURĂRII, PENTRU APA II, CU pH_i = 4,5 ŞI ANOD DE ALUMINIU

Nr. probă	J_a, A/m²	Q, Ah	U, V	pH	TOC, mgC/l	Eficienţa TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţa CCO, %	W_{sp}, kWh/m³
1		0,05	3,0	5,0	23,0	80,5	60	15,0	0,300
2		0,10	2,0	5,5	14,5	87,7	28	65,0	0,585
3	75	0,15	2,7	5,5	13,5	88,5	27	66,2	0,860
4		0,20	2,7	6,0	14,0	88,1	27	66,2	1,130
5		0.05	3,5	5,0	28,0	76,3	43	46,2	0,350
6	100	0,10	3,3	5,5	12,5	89,4	28	65,0	0,680
7		0,15	3,3	5,5	12,0	89,8	24	70,0	1,01
8		0,20	3,3	6,0	12,0	89,8	24	70,0	1,35
9		0,05	4,0	5,0	33,0	72,0	62	22,5	0,40
10	125	0,10	4,0	5,5	11,0	90,6	15	81,2	0,80
11		0,15	3,9	5,5	10,5	91,1	14	82,5	1,19
12		0,20	3,9	6,0	13,5	88,6	15	81,2	1,58
13		0,05	4,8	5,0	34,5	70,7	75	6,2	0,48
14	150	0,10	4,7	5,5	13,0	88,9	15	81,2	0,95
15		0,15	4,7	5,5	9,0	92,4	14	82,5	1,42
16		0,20	4,7	6,0	10,5	91,1	14	82,5	1,89

După cum se observă, pentru domeniul densităţilor de curent între 75 şi 150 A/m², nu se manifestă diferenţieri prea mari ale evoluţiei proceselor de epurare, în special în privinţa TOC. Diferenţele între eficienţele faţă de TOC şi CCO se pot atribui unei separări selective a impurificatorilor, care sînt surprinşi la oxidarea cu permanganat.

În decursul electroflotocoagulării, într-un anumit interval de Q, pH-ul se tamponează în jurul valorii de 5,5 ca urmare a formării hidroxidului de aluminiu activ şi a coagulării la acest pH optim. Fluctuaţiile eficienţei de epurare, care pot apare la Q mai mari, se pot datora unei parţiale destabilizări a spumei la îndepărtarea de pH optim.

Condiţii satisfăcătoare de epurare, prin prisma consumului de energie, se pot considerea la 100—125 A/m² şi Q = 0,1 Ah, ţinînd seama şi de consumul de aluminiu (în jur de 50 g/m³). Gradul de epurare ridicat, corespunzător unei eficienţe mari de reducere a TOC, satisface chiar condiţiile de epurare avansată şi nu de simplă preepurare.

Experimentări similare, conduse tot pentru apa II, s-au efectuat şi cu anod de fier. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3 pentru un pH iniţial corectat la valoarea 6.

Tabelul 3

INFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ANODICE ŞI EVOLUŢIA EPURĂRII, PENTRU APA II, la pH_i = 6, CU ANOD DE FIER

Nr. probă	J_a, A/m²	Q, Ah	U, V	pH,	TOC mgC/l	Eficienţă TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţă, CCO, %	W_{sp}, kWh/m³
1		0,05	3,4	8,0	55	53,4	40	50,0	0,34
2	75	0,10	3,3	8,5	18,5	84,3	16	80,0	0,67
3		0,15	3,3	9,0	15,5	86,9	13	83,7	1,00
4		0,20	3,0	9,5	15,0	87,3	13	83,7	1,30
5		0,05	4,8	6,5	100,0	15,3	64	21,2	0,48
6	100	0,10	4,7	7,0	31,5	73,3	24	70,0	0,95
7		0,15	4,5	8,5	23,5	80,1	19	76,2	1,40
8		0,20	4,5	9,0	21,0	82,2	17	78,7	1,85
9		0,05	4,7	8,0	27,5	76,7	53	33,7	0,47
10	125	0,10	4,7	8,5	20,0	83,1	27	66,2	0,92
11		0,15	4,5	9,0	15,0	87,3	7,5	90,6	1,37
12		0,20	4,5	9,5	15,0	87,3	7,5	90,6	1,82
13		0,05	5,7	8,0	50,0	57,6	49	38,7	0,57
14	150	0,10	5,2	8,5	24,0	70,0	23	71,2	1,12
15		0,15	5,2	9,0	15,0	87,3	10	87,5	1,64
16		0,20	5,0	9,5	15,0	87,3	10	87,5	2,14

În decursul evoluţiei proceselor, pH creşte mult, ajungînd, pentru Q = 0,2 Ah, pînă la valorile 9—9,5, condiţie care satisface o bună acţiune a coagulantului generat electrochimic. Corelînd eficienţele de epurare cu consumurile specifice de energie, în domeniul densităţilor de curent folosite, se poate considera Q = 0,15 Ah, ca optim şi consumul de energie fiind de circa 1—1,7 kWh/m³. În această variantă, se poate prefera o densitate de curent mai mică, de 75 A/m², cînd nu apare pericolul pasivării anodului, tensiunile fiind mai mici şi eficienţele de epurare mari (86,9% faţă de TOC şi 83,7% faţă de CCO-Mn).

Folosirea anodului de fier pentru apa II, la densitatea de curent de 100 A/m², pornind de la un pH_i corectat la 4,5, conform datelor prezentate în tabelul 4, permite atingerea unor eficienţe de epurare în TOC ridicate, mai mari decît la folosirea anodului de aluminiu, chiar la 0,1 Ah.

Tabelul 4

EVOLUŢIA EPURĂRII PRIN ELECTROFLOTOCOAGULARE, PENTRU APA II LA pH_i = 4,5, CU ANOD DE FIER

Nr. probă	Q, Ah	U, V	pH	TOC, mgC/l	Eficienţa TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţă CCO, %	W_{sp}, kWh/m³
1	0,05	4,2	5,5	12,5	89,4	57	28,7	0,42
2	0,10	4,0	6,0	10,5	91,1	21	73,7	0,81
3	0,15	3,9	8,5	10,0	91,5	21	73,7	1,21
4	0,20	3,9	8,5	9,5	91,9	20	75,0	1,60

Pentru apa III, cu conţinut de alcool cetilic etoxilat, la densitatea de curent de 100 A/m² şi folosind un anod de aluminiu sau fier, s-au obţinut datele prezentate în tabelul 5.

După cum se observă, în cazul acestui impurificator, eficienţele de epurare maxime atinse sînt mai scăzute decît în cazurile anterioare, probabil datorită caracterului hidrofil mai pronunţat. Pe de

Tabelul 5

EVOLUŢIA EPURĂRII PRIN ELECTROFLOTOCOAGULARE, PENTRU APA III, LA $pH_i = 4,5$ ŞI $J_a = 100$ A/m²

Nr. probă	Q, Ah	U, V	pH	TOC, mgC/l	Eficienţă TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţă CCO, %	W_{sp}, kWh/m³	Observaţii
1	0,05	3,9	5,0	52,0	56,6	25	10,7	0,39	anod
2	0,10	3,9	5,5	50,0	58,3	22	21,4	0,78	de alu-
3	0,15	3,8	5,5	49,5	58,7	16	42,8	1,16	miniu
4	0,20	3,8	6,0	41,0	65,8	14	50,0	1,54	pH_i =
5	0,25	3,8	6,5	48,0	60,0	15	46,4	1,92	= 4,5
6	0,05	3,3	8,0	52,0	56,6	26	7,1	0,33	anod
7	0,10	3,2	8,5	50,0	58,3	23	17,8	0,65	de fier
8	0,15	3,2	9,0	49,0	59,1	22	21,4	0,97	pH_i =
9	0,20	3,2	9,5	46,5	61,2	20	28,5	1,29	= 6,6
10	0,25	3,2	9,5	44,0	63,3	17	39,3	1,61	

altă parte, folosirea anodului de aluminiu permite atingerea unor eficienţe mai mari. Eficienţele de epurare faţă de CCO sînt mici, indiciu al unei susceptibilităţi mai mici la oxidarea cu permanganat de potasiu.

Tabelul 6

INFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ANODICE ŞI EVOLUŢIA EPURĂRII, PENTRU APA IV, LA $pH_i = 4,5$ ŞI ANOD DE ALUMINIU

Nr. probă	J_a, A/m²	Q, Ah	U, V	pH	TOC, mgC/l	Eficienţă TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţă CCO, %	W_{sp}, kWh/m³
1		0,05	2,7	5,0	64	42,8	44	21,4	0,27
2	75	0,10	2,7	5,5	54	51,8	37	33,9	0,54
3		0,15	2,7	5,5	55	50,9	38	32,1	0,81
4		0,20	2,7	5,5	55	50,9	37	33,9	1,09
5		0,05	3,8	5,0	67,5	39,7	42	25,0	0,38
6	100	0,10	3,7	5,5	64,0	42,8	38	32,1	0,75
7		0,15	3,6	5,5	57,0	75,9	27	48,2	1,11
8		0,20	3,6	6,0	57,0	77,9	27	48,2	1,47
9		0,05	4,2	5,0	58,5	47,7	56	0,0	0,42
10	125	0,10	4,1	5,5	49,0	56,2	46	17,8	0,83
11		0,15	4,1	5,5	52,0	53,5	47	16,1	1,24
12		0,20	4,1	6,0	52,0	53,5	47	16,1	1,65
13		0,05	5,0	5,0	55,5	50,4	56	0,0	0,50
14		0,10	4,8	5,5	52,0	53,5	45	19,6	0,98
15	150	0,15	4,7	5,5	49,0	56,2	42	25	1,45
16		0,20	4,5	6,0	47,0	58,0	40	28,5	1,90

Experimentările de electroflotocoagulare pentru apa IV, care conţine amestec de nonilfenol etoxilat şi alcool cetilic etoxilat, la concentraţii scăzute (TOC comparabil cu cel de la apele II şi III), sînt redate în tabelele 6 şi 7.

Tabelul 7

INFLUENŢA DENSITĂŢII DE CURENT ANODICE ŞI EVOLUŢIA EPURĂRII, PENTRU APA IV, LA $pH_i = 6$, CU ANOD DE FIER.

Nr. probă	J_a, A/m²	Q, Ah	U, V	pH	TOC, mgC/l	Eficienţa TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţă CCO, %	W_{sp}, kWh/m³
1		0,05	3,2	7,5	63,5	43,3	55	1,8	0,32
2	75	0,00	3,1	8,5	49,0	56,2	51	8,9	0,63
3		0,15	3,1	9,5	47,0	58,0	48	14,3	0,94
4		0,20	3,0	10,5	44,0	60,7	47	16,0	1,24
5		0,05	3,7	8,5	75	33,0	52	7,1	0,37
6	100	0,10	3,6	10,5	46	58,9	44	21,4	0,73
7		0,15	3,6	11,0	46	58,9	40	28,6	1,09
8		0,20	3,5	11,5	34	69,6	27	51,7	1,44
9		0,05	4,4	8,5	61	45,5	39	30,3	0,44
10	125	0,10	3,9	11,0	43	61,6	29	48,2	0,83
11		0,15	3,8	11,5	35	68,7	22	60,7	1,21
12		0,20	3,8	12,0	32	71,4	19	66,1	1,59
13		0,05	5,1	8,5	82	26,7	35	37,5	0,51
14	150	0,10	5,0	11,0	52	53,5	33	41,1	1,01
15		0,15	5,0	11,5	33	70,5	30	46,4	1,51
16		0,20	4,9	12,0	31	72,3	29	48,2	2,00

Din datele prezentate în tabele, se observă că pentru anodul de aluminiu, eficienţele maxime de epurare (75,9%) faţă de TOC şi 48,2% faţă de CCO-Mn) se realizează la 100 A/m² (Q = 0,15 Ah), iar pentru anodul de fier la 125 şi 150 A/m² (Q = 0,15 Ah — 0,20 Ah). Faţă de separarea compuşilor individuali, în cazul amestecului, se sesizează o valoare intermediară pentru Ef_{TOC}. La condiţiile optime, consumurile specifice de energie se situează între 1—2 kWh/m³.

Rezultatele aplicării electroflotocoagulării la o apă reală, apa V, cu conţinut de nonilfenol etoxilat şi alcool cetilic etoxilat, sînt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8

EVOLUŢIA EPURĂRII PRIN ELECTROFLOTOCOAGULARE, PENTRU APA V, LA $pH_i = 4,5$, $J_a = 100$ A/m² ŞI ANOD DE ALUMINIU

Nr. probă	Q, Ah	U, V	pH	TOC, mgC/l	Eficienţă TOC, %	CCO-Mn, mgO_2/l	Eficienţă CCO %	W_{sp}, kWh/m³
1	0,05	3,4	5,0	210	38,9	200	70,8	0,34
2	0,10	3,3	5,0	180	47,6	104	84,8	0,64
3	0,15	3,2	5,5	154	55,2	86	87,4	0,97
4	0,20	3,2	6,0	154	55,2	86	87,4	1,29
5	0,30	3,2	6,5	143	58,4	65	90,5	1,61

Aceste date au arătat că se pot atinge eficienţe de epurare de circa 55% dată de TOC şi 87% faţă de CCO-Mn. Aceste eficienţe pot fi considerate satisfăcătoare, pentru aplicarea electroflotocoagulării ca o preepurare. Consumul specific de energie este de circa 1 kWh/m³.

În concluzie, electroflotocoagularea poate fi aplicată ca un procedeu cu eficienţă ridicată de preepurare a apelor reziduale, care conţin nonilfenol etoxilat şi alcool cetilic etoxilat, în variantele cu anod de aluminiu sau de fier, atît pentru apele cu conţinut de impurificatori individuali, cînd eficienţele sînt mai mari, cît şi pentru apele care conţin amestecul acestor impurificatori.

Bibliografie

1. KUHN, A. T., „Electrochemistry of Cleanner Environments", Ed. Plenum Press, New York, 1972, p. 98.
2. KUHN, A. T., „Modern Aspects of Electrochemistry", nr. 8, Ed. Plenum Press, New York, 1972, p. 273.
3. KUHN, A. T., „Electrochemistry, the last Thirty and the Next Thirty Years", Ed. Plenum Press, New York, 1977, p. 355
4. TOMILOV, A. P., OSADCENKO, I. M. şi FUKS, N. S., Khim. Promyshl, 4, nr. 267, 1972, p. 27.
5. LURIE, Yu. Yu., JALNERIAS, I. Yu. şi BELUTSEVA, V. S., Trudy Akad. Nauk. Litovsk S.S.R., 1, nr. 52, 1968, p. 11
6. HARLAMOVA, T. A. şi TEODORADZE, G. A., Khim, Promyshl, 2, nr. 85, 1981, p. 21.
7. LEWANDOWSKI, R., Tribune Cebedeau, 407, 1977, p. 302.
8. MAMAKOV, A. A., Elektronn. Obrabot. Mat., 5, 1974, p. 47
9. MAMAKOV, A. A., KUSHNIR, A. I., DRONDINA, R. V. şi IGNATOVA, L. P., Elektronn. Obrabot. Mat., 4, 1977, p. 67
10. KOVALENKO, Yu. A. şi OTTLETOV, V. V., Khim. i Technol. Vody, 9, nr. 3, 1987, p. 231.
11. COCHECI, V., RADOVAN, C., BUGARSKI, A. şi ILIESCU, R., Simpozion „Probleme actuale ale protecţiei, tratării şi epurării apelor în R.S.R.", vol. III, Timişoara, oct. 1984, p. 69.

Intrat în redacţie: 5.XI.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE SIMULTANĂ A ALDEHIDEI METACRILICE ŞI BUTADIENEI

Brevet R.S.R. nr. 94691

Conform procedeului descris, de obţinere simultană a aldehidei metacrilice şi butadienei, un amestec de olefine conţinînd 29% butenă — 1,9% *cis*-butenă-2, 11% trans-butenă — 2 şi 49% izo-butenă este trecut în raportul de alimentare olefină : apă : aer de 1:3:6 şi cu un timp de contact de 2,7 s, peste un catalizator pe bază de acid fosfomolibdenic, la 380°C se răcesc gazele de reacţie, după care se separă prin absorbţie aldehida metacrilică în metanol la −10°C şi butadiena în soluţie cupro-amoniacală la temperatura de +5°C.

Invenţia prezintă avantajul de a permite obţinerea aldehidei metacrilice şi butadienei printr-o singură etapă de reacţie.

Dosar nr. 123863
Data înregistrării: 26.06.86
Data publicării: 30.07.88
Int. Cl.⁴: CO7C 47/22

Solicitant: Centrul de Chimie Timişoara
Titular: Întreprinderea Chimică „Carbosin", Copşa Mică,

UNGUENT CU ACŢIUNE ANTIINFLAMATOARE ŞI ANALGEZICĂ

Brevet R.S.R. nr. 95024

Unguentul cu acţiune antiinflamatoare şi analgezică conform invenţiei este constituit din 3% piroxicam, 0,5% ulei de mentă, 0,5—2% tinctura capsici, 3% benzoat de sodiu înglobat într-o bază de tip ulei—apă.

Unguentul obţinut conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— efectul antiinflamator al cremei cu piroxicam 3% la 4 h după aplicarea percutantă este de 73% faţă de 24% pentru unguentul cu fenilbutazonă;

— aplicarea topică a piroxicamului înlătură toate inconvenientele pe care le-ar putea prezenta utilizarea sa orală.

Dosar nr. 124538
Data înregistrării: 15.08.86
Data publicării: 15.08.88
Int. Cl.⁴: A61K 9/06

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Antibiotice, Iaşi.

PROCEDEU DE PREPARARE A BENZILAMINEI

Brevet R.S.R. nr. 93630

Invenţia se referă la o metodă de obţinere a benzilaminei de puritate avansată şi cu randament superior.

Conform procedeului descris, benzilamina se obţine prin scindarea N-benzilftalimidei într-o soluţie apoasă de hidroxid alcalin, prin încălzire la reflux, amina fiind recuperată ulterior prin antrenarea cu vapori de apă aproape cantitativ şi izolată din soluţia apoasă prin tratare cu hidroxid de sodiu.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se obţine benzilamina de înaltă puritate, cu randament aproape cantitativ, printr-un procedeu simplu şi ieftin;

— recuperarea şi purificarea produsului se realizează într-o singură etapă, întrucît substanţa rezultată nu mai necesită alte operaţii de purificare;

— se aplică industrial, nefiind pretenţios în ceea ce priveşte materiile prime şi aparatura.

Dosar nr. 121570
Data înregistrării: 30.12.85
Data publicării: 30.03.88

Int.Cl⁴: CO7C87/28
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

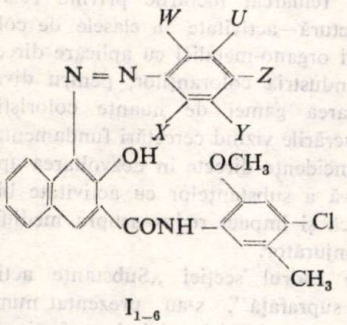
scurte comunicări

ION SEBE, VICTORIA PANAIT

Sinteze de pigmenți organici derivați ai naftolului AS-RS

Într-o lucrare anterioară [1], s-a descris sinteza unor pigmenți organici cu grupe sulfonamidice în moleculă, grupe ce le conferă acestora termostabilitate. Vopsirea în masă a foliilor de PVC (prin înglobarea colorantului în rețeptura de fabricare a acestora) a arătat termostabilitate și stabilitate la migrare.

Prezența altor grupe funcționale în molecula lor conduce la alte proprietăți tinctoriale. Astfel, prezența atomului de clor și/sau a grupelor nitro în structura pigmentului, conduce la o creștere a rezistenței la lumină, a grupelor metoxi, la o creștere a rezistenței la lumină și sublimare, iar a grupelor alchil, la creșterea rezistenței la sublimare. În lucrarea de față se prezintă sinteza unor noi pigmenți organici de formulă generală (I) prin cuplarea unor săruri de aril-diazoniu cu naftolul AS-RS [2].



I_{1-6}

I_1 $X = Y = U = W = H$ $Z = NO_2$

I_2 $X = Z = U = W = H$, $Y = NO_2$

I_3 $X = NO_2$, $Y = U = W = H$, $Z = Cl$

I_4 $X = OCH_3$, $Y = U = W = H$, $Z = NO_2$

I_5 $X = NO_2$, $Y = U = W = H$, $Z = CH_3$

I_6 $X = OCH_3$, $Y = U = W = H$,

$Z = SO_2N(N(C_2H_5)_2$

1. Partea experimentală

1.1. *Diazotarea arilaminelor* se face în maniera uzuală, cu soluție de nitrit de sodiu 30%, în prezență de acid clorhidric, la 0°—5°C. În final, soluția se aduce la $pH = 5-6$ cu acetat de sodiu.

Dr. chim. ION SEBE și ing. VICTORIA PANAIT, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

1.2. *Cuplarea sărurilor de diazoniu ale para-nitroanilinei, paranitro-2-anisidinei, 2-nitro-4-toluidinei, 2-nitro-4-cloranilinei, meta-nitroanilinei, 5-N,N'-dietilsulfonamido-2-anisidinei.*

Se introduc 0,1 moli naftol AS-RS în 20 ml soluție NaOH 40%, apoi se încălzește amestecul la 80—90°C, cu agitare, timp de o oră. Se răcește la temperatura camerei, naftolul reprecipitînd fin, Suspensia de naftol se aduce la $pH = 8,5-9$ prin adăugare de acid acetic glacial. Se adaugă, apoi, soluția sării de diazoniu (0,1 moli), cu agitare, timp de 1—2 ore, peste suspensia cuplantei, la temperaturi de 15—20°C. Se verifică, după fiecare adăugare, terminarea cuplării și pH-ul, care se menține la 8—9 prin tamponare cu acetat de sodiu. Colorantul precipitat este filtrat, spălat pînă la neutru și uscat la 60—70°C. Randamentele de obținere a coloranților sînt cuprinse între 74 și 94%, iar culorile variază în limite mici, de la oranj la roșu.

1.3. *Vopsirea cu pigmenții I_{1-6} și analize spectrale*

S-au încercat eventualele calități de coloranți de dispersie ale produselor sintetizate, I_{1-6}, prin vopsirea țesăturilor de poliester în următoarele condiții: pH 4,5; concentrația colorantului în flotă, 4%; concentrația acceleratorului de vopsire (tip B), 2%; concentrația agentului de dispersie (alchilbenzensulfonat de izopropilamină), 1%; timp de vopsire, 1 oră; temperatura de vopsire, 130°C.

S-au vopsit, de asemenea, folii de PVC, coloranții sintetizați fiind utilizați în calitate de pigmenți. Vopsirea s-a făcut în masă, folosind următoarea compoziție: PVC 1570, 100 g, colorant, 0,5 g, săpun de Pb, 2g, ftalat de 2-etilhexil, 38 g; sulfat tribazic de Pb, 59 g; Sb_2O_3, 3 g; ulei de transformator OPE_4, 1,5 g; bisfenol A, 0,3 g. Compoziția se omogenizează și se vălțuiește timp de 5—10 min la 155°C și se presează în matrițe la 170°C, timp de 10 min. După răcire, rezultă o placă de 1 mm grosime fără fisuri sau adîncituri.

Au fost efectuate spectrele în IR în pastilă de bromură de potasiu cu un aparat Specord 75/R Carl Zeiss Jena.

Puritatea pigmenților a fost verificată prin cromatografie pe strat subțire, utilizînd ca suport, silicagel, iar ca eluent acid acetic glacial.

2. Rezultate și discuții

În spectrele în IR ale coloranților I_{1-6} principalele grupe funcționale din molecula acestora sînt puse în evidență prin benzi de absorbție corespunzătoare cu datele din literatură [2]. Astfel, grupa amidică a fost identificată prin absorbția intensă de la 1630—1650 cm^{-1} (vibrația C=O întindere) și prin cele două benzi de intensitate medie de la 3400—3500 cm^{-1} (vibrația N—H întindere).

Grupele metoxi au fost puse în evidență prin maximul de absorbție de la 1170 cm^{-1} (vibrație C—O întindere). Grupele metil se identifică în spectru, prin benzile de la 2960 cm^{-1} (vibrația asimetrică) și de la 2875 cm^{-1} (vibrația simetrică). Vibrațiilor de întindere a grupei S=O din grupele sulfonamidice, le corespund, în spectru, benzi intense în regiunea 1140—1180 cm^{-1} și 1300—1350 cm^{-1}. Grupa nitro a fost pusă în evidență prin vibrațiile de la 1300—1350 cm^{-1} (vibrație simetrică) și de la 1500—1550 cm^{-1} (vibrație asimetrică).

În ceea ce privește analizele tinctoriale, vopsirea fibrelor poliesterice cu coloranții I_{1-6} a condus la mostre vopsite inegal. În schimb, vopsirea în masă a foliilor de PVC a arătat stabilitate la migrare, rezistență la lumină (4—5), sublimare (4—5) și termostabilitate.

3. Concluzii

Naftolul AS—RS, obținut prin condensarea sării monosodice și disodice a acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu 6-clorcrezidină în prezența PCl_3, este un component de cuplare valoros pentru obținerea de pigmenți azoici ce conțin grupele nitro, clor, metoxi și sulfonamido. Pigmenții obținuți vopsesc PVC, vopsirile avînd calități tinctoriale bune.

Bibliografie

1. SEBE, I. și MICU, M., Rev. Chim. (București), 39, nr. 10, 1988, p. 850.
2. SEBE, I., NIȚU, I., și SIDON, C. Date nepublicate
3. BALABAN, A. T., BANCIU, M. și POGANY, I. „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.

Intrat în redacție: 18. II. 1988

cronică

Simpozionul Institutului de Cercetări Chimice — Bucureşti, organizat în luna ianuarie a fiecărui an, manifestare desfăşurată în cadrul Festivalului Naţional „Cîntarea României", festival al creaţiei poporului nostru în toate domeniile de activitate, inclusiv în cel al creaţiei tehnico-ştiinţifice, a devenit o adevărată tradiţie.

Simpozionul din acest an s-a aflat la cea de-a IX-a ediţie, conţinutul şi tematica lui fiind de la an la an mai variată, mai complexă. La simpozion au fost susţinute 246 de lucrări, atît sub formă de scurte comunicări (140), cît şi comunicări afişate sau postere (106). Simpozionul s-a bucurat de o largă participare a specialiştilor în chimie din toată ţara, atît din cercetare, cît şi din învăţămînt, producţie sau proiectare. Lucrările, acoperind practic toate domeniile chimiei, au fost împărţite în 12 secţii de specialitate: Sinteze polimeri (22 lucrări); Modificare polimeri (15); Caracterizare polimeri (21); Chimia şi tehnologia substanţelor organice (24); Substanţe active de suprafaţă (23); Biotehnologie (13); Chimia şi tehnologia substanţelor anorganice (6); Chimie fizică (30); Electrochimie (23); Cataliză (21); Inginerie şi modele matematice (21); Analize (27).

Tematica simpozionului a fost deosebit de bogată şi a reflectat, în primul rînd, ca o necesitate obiectivă, rezolvarea unor probleme stringente ale economiei naţionale, precum şi tendinţele noi din chimie. Astfel, în lucrările prezentate s-a acordat o atenţie deosebită realizărilor de noi tehnologii cu eficienţă ridicată şi consumuri reduse de materii prime şi energie, modernizării tehnologiilor şi produselor existente, obţinerii de noi produse de înalt nivel tehnic şi calitativ, valorificării materialelor recuperabile şi refolosibile, precum şi cercetărilor fundamentale care vizează descoperirea de fenomene, reacţii, materiale noi, toate purtînd amprenta gîndirii creatoare româneşti din domeniul chimiei.

Lucrările referitoare la polimeri au fost grupate în trei secţii: „Sinteze polimeri", „Modificare polimeri" şi „Caracterizare polimeri", fiind abordate cercetări privind sinteza şi caracterizarea elastomerilor, a materialelor plastice, a tehnopolimerilor şi polimerilor speciali, a fibrelor sintetice, a unor polimeri cu totul noi, precum şi modificarea polimerilor de mare tonaj şi a tehnopolimerilor, în vederea obţinerii unor produse noi, cu caracteristici superioare polimerilor de bază.

În cadrul secţiei „Sinteze polimeri", un interes deosebit au prezentat lucrările de înaltă ţinută ştiinţifică, elaborate de colectivele de cercetare conduse de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, privind: polimerizarea cu deschidere de ciclu a ciclopentenei, în vederea obţinerii de cauciucuri polipentenamerice, înlocuitoare de cauciuc natural; polimerizarea anionică a metacrilatului de metil şi a butadienei; polimerizarea butadienei cu catalizatori Ziegler-Natta, remarcîndu-se o lucrare de o importanţă practică deosebită privind dependenţa calităţii cauciucului poliizoprenic de calitatea materiilor prime. Pe lîngă aplicaţiile practice majore ale acestor lucrări, ele se detaşează şi prin contribuţiile deosebite, cu caracter fundamental, prin noutăţile pe care le aduc în domeniul chimiei polimerilor, în general. Tot în cadrul acestei secţiuni, s-au prezentat lucrări privind polimerii de mare tonaj (policlorura de vinil), reacţiile de copolimerizare, polimerizarea cationică, polimerizarea în emulsie şi lucrări privind obţinerea unor noi polimeri, ca politetrahidrofuranul şi polieterantrachinonele.

Un loc aparte l-a ocupat grupul de lucrări privind obţinerea, pentru prima dată în ţara noastră, a membranelor din polimeri sintetici (polietersulfone, polifenilenoxid), pentru ultrafiltrare.

Lucrările susţinute în cadrul secţiei „Caracterizare polimeri" au pus în evidenţă două tendinţe de cercetare: în primul rînd, diversificarea accentuată a tehnicilor de caracterizare a polimerilor aplicate în cercetarea tehnologică şi, în al doilea rînd, aprofundarea proceselor chimice şi fizice care au loc în cursul obţinerii prelucrării sau utilizării compuşilor macromoleculari (de exemplu degradarea termooxidativă ş.a.). În primul rînd, s-au remarcat lucrările colectivelor de cercetare coordonate de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu privind degradarea şi stabilizarea termooxidativă şi caracterizarea unor polimeri de mare importanţă practică: cauciucurile dienice, transpolipentenamerul, bloccopolimerii funcţionalizaţi, poliesterii pentru poliuretani, terpolimerii EPDM.

De asemenea, s-a remarcat utilizarea, în afara metodelor de investigare devenite clasice, a unor noi tehnici de caracterizare, ca: metoda termoluminescenţei şi studiul degradării polimerilor, metoda ultracentrifugării şi a RMN de linii largi. Se remarcă, de asemenea, faptul că metodele reologice de caracterizare rămîn preferate în studiul materialelor polimere compozite.

În cadrul secţiei „Modificare polimeri", s-au prezentat lucrări privind obţinerea de fibre noi cu proprietăţi absorbante şi pe bază de alcool polivinilic, realizarea de compozite polimerice, de polimeri ignifugaţi, sinteze de noi plastifianţi şi auxiliari pentru prelucrarea polimerilor, realizarea de compozite poliolefinice, lucrări privind difuziunea freonului din spumele poliuretanice. Lucrările au demonstrat clar alinierea cercetărilor româneşti la o tendinţă pregnantă în chimia macromoleculară contemporană, şi anume: obţinerea de proprietăţi noi, superioare, prin modificarea (chimică sau fizică) a polimerilor de mare tonaj.

Lucrările prezentate în cadrul secţiei „Chimia şi tehnologia substanţelor organice" au reflectat atît preocupări privind sinteza unor noi substanţe organice cu cele mai diverse destinaţii: erbicide, fungicide, coloranţi, monomeri, medicamente, iniţiatori de reacţii radicalice, antioxidanţi, substanţe a căror importanţă pentru economia naţională este evidentă, cît şi preocupări privind aspecte fundamentale, ca: mecanisme cinetice şi cataliza unor importante reacţii din chimia organică. S-au evidenţiat lucrările cu un pronunţat caracter aplicativ privind: sinteza trioxanului, obţinerea produsului Vulcarom DM, a amestecurilor erbicide organice — lucrări aplicate deja în instalaţii industriale sau în curs de aplicare. De asemenea, s-au remarcat lucrările privind relaţia structură—activitate în clasele de coloranţi organo-metalici cu aplicare directă în industria coloranţilor, pentru diversificarea gamei de nuanţe coloristice şi lucrările vizînd cercetări fundamentale cu incidenţe directe în dezvoltarea aplicativă a substanţelor cu activitate biologică şi impact redus asupra mediului înconjurător.

În cadrul secţiei „Substanţe active de suprafaţă", s-au prezentat numai scurte comunicări privind perfecţionări şi modernizări ale tehnologiilor de fabricare a agenţilor activi de suprafaţă (anionici, cationici şi neionici), noi materii prime pentru sinteza tensidelor, efectul antielectrostatic, antiseptic, protector de coroziune al unor agenţi de suprafaţă, obţinerea unor tananţi sintetici, metode noi de caracterizare a substanţelor active de suprafaţă.

Lucrările susţinute s-au caracterizat prin două trăsături de esenţă: aplicabilitatea practică imediată a rezultatelor şi introducerea tehnicilor moderne de cercetare asistate de calculator (de exemplu, lucrarea privind un sistem informatic pentru strategia cercetării asistate de calculator, aplicate la urmărirea sintezei organice).

La secţia „Biotehnologie" au fost prezentate lucrări ştiinţifice referitoare la etapele de biosinteză ale alcooloxidazei cu *Hansenula polymorpha*, în vederea aplicării catalizei enzimatice la con-

versia unor alcooli primari la aldehidele corespunzătoare, la elaborarea unor modele cinetice de creştere a microorganismelor, precum şi comunicări privind abordarea hidrolizei enzimatice în vederea valorificării unor categorii de substrat celulozic şi hemicelulozic, ca modalitate de reducere a consumurilor de energie şi de materiale, prin înlocuirea hidrolizei acide cu hidroliză enzimatică.

Comunicările afişate au pus în evidenţă sistemul de valorificare biotehnologică a unor ape reziduale metanolice, precum şi abordarea unor domenii de perspectivă în cercetarea biotehnologică, referitoare la construirea unor bioreactoare pentru celule animale, la imobilizarea unor enzime şi studii privind comportarea enzimelor entrapate în micele inverse.

Lucrările au scos în evidenţă superioritatea şi eficienţa deosebită a biotehnologiilor, aceste tehnologii neconvenţionale, în realizarea unor reacţii şi obţinerea unor produse, comparativ cu tehnologiile mai oneroase şi costisitoare, realizate pe calea sintezei organice clasice.

În cadrul secţiei ,,Chimia şi tehnologia substanţelor anorganice'' s-au prezentat numai scurte comunicări privind sinteza şi caracterizarea unor compuşi anorganici de primă importanţă pentru economia naţională.

Astfel, comunicările s-au înscris pe linia extinderii bazei de materii prime pentru creşterea producţiei de acid fluorosilicic necesar fabricării sărurilor de fluor, solicitate de industria metalurgică şi cea constructoare de maşini, a asimilării de săruri de fluor necesare industriei aluminiului, asimilării unor produse înscrise în programele prioritare, ca cel de aeronautică, şi necesare tratamentului suprafeţelor metalice.

Lucrările din domeniul chimiei fizice au fost prezentate la secţia ,,Chimie-fizică'' şi, datorită numărului mare de comunicări şi importanţei practice deosebite, două din disciplinele chimiei fizice: ,,Cataliza'' şi ,,Electrochimia'' au avut secţii separate.

În secţia ,,Chimie fizică'' s-a prezentat un număr mare de lucrări, de mare diversitate (30 de lucrări — secţia cu cel mai mare număr de lucrări), vizînd studii de cinetică chimică, cu privire la studiul exploziei amestecurilor gazoase, la studii de termodinamică şi calorimetrie, la studii privind chimia combinaţiilor complexe şi unele combinaţii anorganice, la studiul unor sisteme de amestecuri de oxizi metalici, lucrări de avangardă privind fotosensibilizatorii porfirinici, conversia şi stocarea energiei solare, studii şi calcule de orbitali moleculari şi multe altele. Lucrările (scurte comunicări şi comunicări afişate) au demonstrat nivelul înalt atins de chimia fizică românească.

Secţia ,,Electrochimie'' s-a remarcat prin lucrări privind studiul proceselor de electrod, cinetica proceselor redox de electrod, precum şi prin lucrări care impun atenţiei tehnologiilor electrosintezele organice, ca tehnologii neconvenţionale de înaltă eficienţă (electrosinteza propionitrilului, oxidarea electrochimică a dextranului, reducerea electrochimică a alcoolilor alifatici la acizi, oxidarea electrochimică a toluenului). Au fost prezentate, de asemenea, lucrări cu mare aplicabilitate practică privind combaterea electrochimică a coroziunii, metode de electrodepunere, noi tipuri de pile şi acumulatori.

Lucrările prezentate în cadrul secţiei ,,Cataliză'' au acoperit un spectru larg de probleme actuale din domeniul catalizei eterogene clasice, precum şi din domeniul catalizei enzimatice.

S-au remarcat lucrările privind folosirea catalizatorilor zeolitici şi a catalizatorilor Fe—K în procese de conversie a metanolului la hidrocarburi şi de hidrogenare selectivă a monoxidului de carbon, direcţii de perspectivă pentru obţinerea hidrocarburilor din materii prime neconvenţionale. De asemenea, s-au putut evidenţia contribuţiile privind fotoliza enzimatică a apei, caracterizarea catalizatorilor industriali sau a unor faze catalitice model prin metode fizico-chimice complexe, optimizarea producţiilor industriale bazate pe procese catalitice pe baza calculelor de eficienţă economică.

În cadrul secţiei ,,Inginerie chimică şi modele matematice'', lucrările s-au prezentat exclusiv sub formă de comunicări afişate. Ele au acoperit domenii foarte diverse; în afară de modelarea unor procese şi utilaje, s-au expus tipuri noi de aparate, aplicaţii ale tehnicilor radioactive pentru studiul curgerilor, propuneri de valorificare a unor componente utile, modernizări de instalaţii etc. Această diversitate marchează, o dată în plus, dirijarea către tipul de probleme inginereşti şi de aplicare a tehnologiilor moderne de studiu al proceselor în ICECHIM, tendinţă care trebuie urmărită şi accentuată în continuare, avîndu-se în vedere orientarea din ce în ce mai necesară a cercetării spre aspectele legate de modernizarea instalaţiilor şi tehnologiilor prin creşterea productivităţii utilajelor, optimizarea regimurilor tehnologice etc.

În cadrul secţiei ,,Analize'', majoritatea lucrărilor (aproximativ 80%) şi-au propus şi realizat rezolvarea unor probleme analitice, de mare actualitate, în contextul elaborării şi introducerii în producţie a unor tehnologii noi sau modernizării tehnoligiilor existente.

O serie de alte lucrări (aproximativ 20%) au vizat introducerea de tehnici, metode şi materiale noi în practica analitică: utilizarea tandemului cromatografie de gaze — spectrometrie de masă pentru rezolvarea problemelor analitice de complexitate deosebită, noi tipuri de senzori cu caracteristici îmbunătăţite la nivelul tehnicii mondiale, utilizarea cristalelor lichide în analiza cromatografică, înlocuirea aparaturii din import cu aparatură fabricată în ţară şi altele.

Lucrările prezentate în cadrul Simpozionului ICECHIM '89 au demonstrat în mod convingător nivelul înalt al cercetării ştiinţifice şi al creativităţii româneşti în domeniul chimiei, al cercetărilor din ICECHIM, precum şi al specialiştilor din Institutul Central de Chimie, din învăţămînt, proiectare şi producţie.

Acest nivel ridicat este asigurat de condiţiile concrete ale dezvoltării industriei chimice şi petrochimice din ţara noastră, de preocuparea permanentă a Conducerii de Partid şi de Stat, a Conducerii Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului, personal a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, privind strategia cercetării ştiinţifice româneşti în strînsă corelare cu dezvoltarea economico-socială a patriei noastre, preocuparea permanentă privind dotarea tehnico-materială a cercetării şi pregătirea cadrelor pentru cercetare.

Această manifestare ştiinţifică, la fel ca şi cel de-al III-lea Congres Naţional de Chimie, a demonstrat faptul că, în etapa actuală de dezvoltare economică a ţării noastre, a industriei chimice româneşti, cercetarea ştiinţifică reprezintă o veritabilă forţă de producţie, contribuind în mod revoluţionar la introducerea în practică a celor mai noi cucerici ale ştiinţei şi tehnicii contemporane.

Dr. ing. IONESCU MIHAIL

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Evoluții pe piața sulfului

În anul 1988 a avut loc conferința Institutului pentru Sulf (The Sulphur Institute-ISI) ținută la Washington și intitulată „Sulphur Markets-Today and Tomorrow". Cu acest prilej, au fost prezentate aproximativ 100 de referate, din care, în cele ce urmează, vor fi prezentate în rezumat, cîteva:

— *Importanța sulfului ca îngrășămînt pentru agricultură.* În ultimii ani a crescut mult cererea de sulf ca nutrient agricol. În anul 1985, necesarul de sulf a reprezentat 6,3 mil. t; în perspectiva anului 2000, acesta va crește cu 85%, ajungînd la 11,7 mil. t. Regiunile cu cea mai ridicată cerere de sulf se așteaptă să fie Asia (6,9 mil. t). America Latină (1,8 mil. t) și America de Nord (1,7 mil. t).

Concluzia generală a lucrătorilor din agricultură este că randamentul recoltelor crește în prezența sulfului elementar, înlocuind astfel îngrășămintele chimice sub formă de sulfați. Dacă sulful lipsește din gama nutrienților, aceasta înseamnă nu numai reducerea randamentului recoltelor agricole, dar și scăderea eficienței utilizării celorlalți nutrienți, de tipul N,P,K. Deficitul de sulf va crește în viitor, deoarece se prevede că cererea globală va fi mai mare decît oferta curentă.

— *Sulful ca material de construcție.* Firma The Bureau of Mines a descris programul propriu de cercetare, în legătură cu dezvoltarea cimentului pe bază de sulf—polimer, a betonului pe bază de sulf și testele industriale efectuate în acest domeniu, a materialelor de construcție pe bază de sulf. În același timp, au fost descrise și echipamentele industriale implicate și tehnicile de lucru cu aceste noi materiale.

Din comunicarea la conferință a rezultat că firma din S.U.A. a dezvoltat un ciment polimeric pe bază de sulf: sulful elementar, fiind pus să reacționeze cu diciclopentadienă (DCPD) și oligomeri ai ciclopentadinei (OCPD), a format un produs tip ciment, stabil chimic. S-a avut în vedere, de la începutul experimentărilor, ca cimentul pe bază de sulf să intereseze industria chimică: betonul, în care intră cimentul cu sulf, s-a dovedit a avea proprietăți foarte bune la uzură, rezistență în mediu acid sau în prezența sărurilor anorganice, rezistență mecanică satisfăcătoare pentru mediul de lucru. Tehnologia betonului pe bază de sulf a fost demonstrată la scară industrială; se apreciază că mai sînt de așteptat și alte perfecționări și dezvoltări ale procedeului de obținere a cimentului, betonului, precum și o extindere a domeniilor de utilizare.

În S.U.A, firma National Chempruf Concrete Inc. a înlocuit cărămizile antiacide cu cărămizi pe bază de sulf. Acțiunea a început la o instalație industrială și a durat 7 zile, la un cost de 140 000 dolari. Dacă lucrarea s-ar fi făcut tot cu cărămizi antiacide, obișnuite, durata înlocuirii ar fi fost de 7 săptămîni, iar costul total s-ar fi ridicat la 214 000 dolari. Acest tip de material (denumit Chempruf) a fost utilizat și în Norvegia, Suedia, Finlanda, R. F. Germania și Anglia.

Cercetările în domeniul betoanelor cu sulf au început în anul 1972 înregistrîndu-se primele succese în acoperirea cu sulf a terenurilor cu sol mobil. După dezvoltarea tehnicii de stabilizare a solului, preocupările s-au îndreptat către includerea sulfului în asfalt, tehnică preluată de 30 de state din S.U.A. În compoziția asfaltului cu sulf, se include și un plastifiant al acestuia și fibre de armare, cînd se cere o rezistență mecanică ridicată.

Firma USBM (United States Bureau of Mines) intenționează să exploateze proprietățile pozitive ale materialelor de construcție pe bază de sulf în scopul îmbunătățirii rezistenței pilonilor, a digurilor, debarcaderelor etc., situate în zona de coastă a mărilor și oceanelor și pentru a le proteja de acțiunea corosivă a apei sărate.

Materialele de construcție pe bază de sulf au fost solicitate la repararea părții carosabile a șoselelor, a spațiilor de circulație a pietonilor de pe podurile rutiere.

Printre preocupările de perspectivă ale firmei USBM se urmărește folosirea materialelor de construcție pe bază de sulf în mediu de acid fluorhidric.

— *Diversificarea utilizării sulfului.* Din totalul producției mondiale de sulf, 10% este destinată utilizării în alte domenii decît al chimiei. În S.U.A., de exemplu, agricultura consumă 30 000 t/an sulf pentru pesticide, 45 000 t/an pentru obținerea bentonitei cu sulf, 300 000 t/an ca adeziv și component chimic în substanțe organice și anorganice etc. De menționat că 500 t/an este sulful ce intră în compoziția materialelor de construcție (ciment, betoane, cărămizi etc). Cantitățile de sulf menționate pot fi majorate cu 8—11 000 t/an folosite ca fumigant în industria alimentară, cu 70 000 t/an dirijate în industria hîrtiei, cu 60 000 t/an consumate pentru fabricarea produselor farmaceutice și a rețetelor de vulcanizare în industria cauciucului. Pentru vulcanizarea cauciucului în comerțul mondial, se consumă 260 000 t/an sulf.

În producția caprolactamei, sulful este consumat, în funcție de tehnologia utilizată, în proporție de 0,5—1,25 t S/t de caprolactamă produsă. În anul 1986, media acestui consum a fost de 0,9 t/t și nu se prevede schimbarea ei, pînă în anul 1995.

Capacitatea de producție pentru caprolactamă, pe plan mondial, a fost de 3,20 mil. t în anul 1987 și va ajunge la 3,89 mil. t în anul 1995, iar noile investiții vor fi situate îndeosebi în U.R.S.S., Asia și țările Americii Latine. Ca urmare a acestei dinamici a producției de caprolactamă, cantitatea de sulf ce va fi consumată pentru obținerea caprolactamei va fi de 2,89 mil. t, cu o creștere medie de 2,3% anual, în perioada 1986—1995.

— *Sulful în țările din estul Europei.* Pentru aprecierea consumului de sulf din U.R.S.S., pînă în anul 2000, au fost făcute mai multe prezumții. De pildă, se consideră că actualul consum de P_2O_5 din agricultura S.U.A. (61,7 kg/ha) reprezintă consumul de saturare al solului. Acest consum va fi atins în agricultura din U.R.S.S. în anul 2000; în prezent, consumul U.R.S.S. este de 37 kg/ha P_2O_5. Evident că există o relație directă între consumul de P_2O_5 și cantitatea de sulf folosită la obținerea îngrășămintelor cu fosfor (la fabricarea acidului fosforic, a fosfaților de amoniu, calciu etc.).

Nu sînt evidențiate noi utilizări ale sulfului, în domeniul neagricol, în U.R.S.S. În funcție de aceste considerații, au fost elaborate două scenarii de necesar de sulf, în perspectivă. Conform primului scenariu se prevede o creștere a consumului de sulf cu un ritm mediu anual de 3,4%, iar în cel de-al doilea scenariu este prevăzută o scădere a ritmului de consum, ritm care se va menține la 2%, anual. Bazat pe primul scenariu, consumul de pirită, în anul 2000, va fi de 14,75 mil. t sulf. În cel de-al doilea scenariu, consumul de sulf, în anul 2000, va fi de 12,51 mil. t, din care 7,01 mil. t va reprezenta sulf recuperat (din gazele naturale, de exemplu).

Disponibilul de sulf pentru export (în primul scenariu) va fi de 400 000 t în anul 1990 și zero în anul 2000; în cel de-al doilea scenariu, exportul va reprezenta 1,77 mil. t în anul 1990 și 1,60 mil. t în anul 2000. În R. P. Polonă, producția curentă este de 4,9 mil. t S și se așteaptă să scadă la 4,6 mil. t în anul 1990, după care, în anii următori, ca urmare a intrării în funcțiune a unui nou zăcămînt (la Osickw), producția va ajunge la 5 mil. t/an.

În anul 1987, consumul intern de sulf al R. P. Polone a fost de 1,0 mil. t şi exportul, de 3,85 mil. t, din care 2 mil. t au fost dirijate spre pieţele ţărilor din Europa Occidentală. Exporturile în perioada 1989–1990 vor scădea uşor, dar către anul 1991 vor creşte, ajungînd la 4 mil. t sulf, din care 2 mil. t vor fi destinate ţărilor din Europa Occidentală.

— *Piaţa sulfului şi producţia mediului înconjurător.* În compoziţia detergenţilor se includ săruri de fosfaţi, ca agenţi de înmuiere, care afectează calitatea apelor de suprafaţă, în care ajung apele de spălare. La obţinerea sărurilor acidului fosforic, este utilizat acidul sulfuric, deci există o relaţie liniară, între producţia de detergenţi cu conţinut de fosfaţi şi consumul de acid sulfuric în industria chimică a sărurilor acidului fosforic.

În ceea ce priveşte utilizarea acestor săruri ale acidului fosforic (STPP) în industria detergenţilor, se constată că reglementările în această privinţă, sînt foarte diferite în ţările din Europa Occidentală. Dacă Elveţia a interzis total recurgerea la STPP în compoziţia detergenţilor, alte ţări ca Franţa, Belgia, Danemarca, Spania, Portugalia şi Grecia nu au reglementări pentru folosirea fosfaţilor, iar conţinutul acestora în receptura detergenţilor variază între 24–27% (anul 1986).

Există în Europa şi trei ţări cu limitarea voluntară a conţinutului de fosfaţi în detergenţi: Suedia, Finlanda şi Olanda. În aceste ţări a fost limitat conţinutul în fosfaţi la 30, 28 şi, respectiv, 20% în Olanda. Faţă de aceste limite facultative, în anul 1986, conţinutul mediu a fost de 27, 22 şi, respectiv, 19%.

În alte patru ţări: Italia, R. F. Germania, Austria şi Norvegia sînt limitări prin lege; conţinutul de fosfor în detergenţi trebuie menţinut la 10, 22,6, 22 şi, respectiv, 12%. Piaţa STPP în Europa Occidentală a totalizat 600 000 t, aşteptîndu-se să scadă cu un ritm de 10% anual, pînă în anul 1990, cînd se va stabiliza. După părerea autorilor acestui referat (reprezentînd firma Rhône-Poulenc, Franţa), restricţiile utilizării STPP drept constituent al detergenţilor nu va rezolva problema eutrofierii apelor de suprafaţă din Europa Occidentală, deoarece 50% din fosforul conţinut în aceste ape provine din alte surse decît din detergenţi.

O altă lucrare s-a referit la potenţialul de impact şi reglementările privitoare la depozitarea fosfogipsului şi a efluenţilor proveniţi de la fabricarea bioxidului de titan.

În anul 1987, aproximativ 34 mil. t sulf au fost utilizate la fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor. Se apreciază că aproximativ 70–75% din acest sulf a devenit deşeu, ca fosfogips, rezultat al fabricării acidului fosforic. Cele 130 mil. t fosfogips s-au depozitat pe sol ori s-au aruncat în mare; cu alte cuvinte, echivalentul a peste 20 mil. t sulf se transformă în produs nevandabil. Problemele ce le pune depozitarea fosfogipsului, nu sînt numai de natura suprafeţelor de teren „răpite" agriculturii, dar şi de natura infestării solului cu radiu şi cadmiu, conţinute în fosfogips. Se aşteaptă ca progrese importante în tehnica valorificării fosfogipsului să fie făcute după anul 1995.

Industria TiO_2 este un exemplu de eficienţă a măsurilor restrictive privitoare la protecţia mediului înconjurător prin intermediul controlului consumului de sulf. Astfel, în timp ce producţia de TiO_2 în ţările industrializate a crescut cu 50% în perioada 1968–1986, consumul de TiO_2 a crescut cu numai 17%. În anul 1965 industria TiO_2, consuma 16% din cantitatea totală de sulf destinată utilizărilor nefertilizante. În anul 1985, acest raport a scăzut la 3%. Această scădere drastică este urmarea a doi factori determinanţi: comercializarea procedeului de fabricare a TiO_2 cu clor şi presiunea puternică a opiniei publice asupra procedeului sulfat de obţinere a TiO_2 – procedeu puternic poluant. Capacitatea de producţie curentă a TiO_2 este de 2,7 mil. t, din care 2 mil. t/an reprezintă capacitatea de producţie bazată pe procedeul cu clor. În anul 1995, capacitatea mondială va creşte la 3,2 mil. t, dar toată această creştere va fi pe baza procedeului cu clorură. Instalaţiile pe bază de acid sulfuric pentru fabricarea TiO_2 sînt închise, în prezent, în Europa Occidentală, dar se construiesc astfel de instalaţii, în U.R.S.S., India şi Japonia.

Consumul mondial de acid sulfuric pentru producţia de TiO_2 se apreciază să scadă de la 5,5 mil. t în anul 1986, la 4,5 mil. t în anul 1995. Această scădere este, atît o urmare a schimbării tehnologiei de fabricaţie, cît şi a reducerii consumului tehnologic prin reciclarea acidului sulfuric rezidual şi prin valorificarea unor şlamuri, ca materii prime.

În ceea ce priveşte relaţia sulf/industria fosfaţilor, nu s-a ajuns la un consens privind evoluţia acestui raport, în următorii 5 ani. Majoritatea prognozelor acceptă o creştere a necesarului pieţei de fosfaţi cu un ritm mediu anual de 2–4%. Cea mai pesimistă prognoză prevede o creştere anuală de 4 mil. t fosfaţi (exprimaţi ca P_2O_5) în perioada 1991/1992, iar cea mai ridicată cotă de apreciere prevede o creştere de 8 mil. t fosfaţi (P_2O_5), în 1991/1992.

După aprecierile firmei Texagulf, producţia mondială de fosfaţi a fost de 42,2 mil. t în anul 1987 (P_2O_5). Aproximativ 60% din totalul de P_2O_5 produs provine din procedeul umed de obţinere a acidului fosforic, care este principalul consumator de acid sulfuric. O altă cotă de 16% din totalul de P_2O_5 produs se regăseşte ca superfosfat, alt consumator de acid sulfuric.

Firma Texagulf, apreciază că după anul 1992, producţia va creşte la 46,3 mil. t P_2O_5 şi cea mai mare parte a acestei creşteri este o urmare a tehnologiei de obţinere a acidului fosforic pe cale umedă şi a tehnologiei uzuale de fabricare a superfosfatului.

Peste 60% din consumul mondial de sulf este preluat de industria îngrăşămintelor cu fosfor, a ingredientelor cu fosfor din hrana animalelor şi de industria fosfaţilor industriali. Specialiştii firmei Texagulf afirmă că circa 70% din creşterea viitoare a consumului mondial de sulf va fi atribuită creşterii producţiei de fosfaţi. Producţia de sulf se aşteaptă să crească la peste 66 mil. t în anul 1992, ceea ce va reprezenta cu 9 mil. t mai mult faţă de anul 1987; principala creştere a producţiei va avea loc în U.R.S.S.

În ceea ce priveşte consumul de sulf pentru domeniul îngrăşămintelor cu fosfor, conform aserţiunilor firmei IMC Fertilizer, consumul de îngrăşăminte chimice cu fosfor va creşte cu 4% în anul 1989 faţă de 1987 şi cu un ritm mediu anual de 3,5–4,0% în următorii 5 ani.

Sulphur, nr. 196, 1988, p. 23

G.M.

Modernizarea unor instalaţii din industria chimică a R. P. Polone

R. P. Polonă a obţinut un credit în valoare de 250 mil. dolari de la Banca Mondială în scopul finanţării mai multor proiecte industriale, inclusiv al modernizării unor obiective din industria chimică.

Uzina de îngrăşăminte chimice cu azot este prima dintre instalaţiile ce vor beneficia de credit: aici se urmăreşte modernizarea a patru instalaţii de fabricat uree, uzate moral, prin înlocuirea lor cu o instalaţie nouă. Vechile instalaţii aveau, fiecare, o capacitate de 110 000 t/an; noua instalaţie le va înlocui pe toate, avînd capacitatea unitară de 550 000 t/an uree. De asemenea, va fi modernizată instalaţia de caprolactamă din zona Polawy. Prin această modernizare, capacitatea de producţie va creşte, de la 28 000 t/an, la 34 000 t/an. În consecinţă, se va modifica şi producţia de melană, capacitatea de producţie stabilindu-se la 32 000 t/an.

Nitrogen, nr. 137, 1988, p. 10

G.M.

Noi evoluţii în domeniul separării prin membrane

Piaţa sistemelor de separare cu membrane se prevede să ajungă la 2 mrd. dolari în anul 1995, concomitent cu dezvoltarea unor generaţii noi de membrane pentru separarea gazelor industriale.

Firmele E. I. DuPont de Nemours, S.U.A., şi Air Liquide, Franţa, au anunţat că au hotărît să colaboreze în domeniul separării prin tehnica membranelor, înfiinţînd, în acest scop,

o firmă comună denumită GMT, care este amplasată în localitatea Wilmington din Anglia. Această firmă are ca sarcină să dezvolte, să fabrice şi să comercializeze sisteme de separare cu membrane.
În cadrul acestei colaborări, firma Air Liquide va oferi serviciile comerciale şi serviciile de inginerie; firma din S.U.A. va veni în colaborare cu partea de cercetare şi de fabricare. Pentru început, eforturile celor două mari firme vor fi îndreptate către recuperarea hidrogenului din efluenţii gazoşi din rafinăriile de petrol şi de instalaţiile chimice; în acelaşi timp vor exista preocupări şi pentru dezvoltarea sistemelor de separare prin membrane a azotului rezidual. Primele sisteme comercializate au fost deja înregistrate în anul 1988.
Potenţialul financiar al celor două firme este foarte important: DuPont este una din marile firme din lume cu o cifră de vînzări de 30,5 mrd. dolari în anul 1987, în timp ce Air Liquide a avut un volum de vînzări de 3,6 mrd. dolari în anul 1986, fiind considerată una din cele mai mari firme din lume în domeniul gazelor. Firma DuPont este pionier în domeniul separării gazelor cu membrane pe care le-a produs încă din anii '70, în timp ce Air Liquide este lideră în tehnica separării criogenice.
Alte două firme care au hotărît să-şi unească forţele sînt Air Products & Chemicals Inc., S.U.A., şi Akzo NV, Olanda, obiectivul acestei colaborări fiind tot separarea gazelor prin tehnica membranelor.
Firma Air Products este specializată de mult timp în separarea criogenică, iar în anul 1986 şi-a diversificat activitatea în domeniul separării cu membrane, prin achiziţionarea firmei Separex Corp,. care produce membrane separatoare din acetat de celuloză destinate separării hidrogenului. La rîndul său, firma Akzo este considerată cea mai mare producătoare de fibre tubulare din lume din care se ţes membrane, iar acestea s-au utilizat, în principal, în medicină, în industria alimentară şi în metalurgie. În prezent, firma Akzo nu are membrane adecvate pentru separarea aerului, pe care să le ofere pieţei.
O altă asociere a fost semnalată recent, între firmele Dow Chemical, S.U.A., şi BOC, Anglia. Ambele firme vor produce şi comercializa, sisteme de separare a oxigenului şi azotului care vor reprezenta două tipuri tehnologice diferite de separare: absorbţie la presiune oscilantă (PSA) şi separare prin membrane din fibre tubulare.
Vînzarea de către cele două firme, a produselor separate prin sistemele lor tehnologice, pare a fi soluţia preferată la vînzarea sistemelor ca atare. În domeniul strict tehnologic se urmăreşte integrarea separării criogenice (sau a sistemului PSA) cu sistemul separării cu membrane: o asemenea schemă tehnologică prezintă o mare flexibilitate, adaptîndu-se cerinţelor diferite ale pieţei, evitînd sau amplificînd defectele şi avantajele celor două procedee considerate izolat. Specialiştii firmelor consideră că recurgerea la sistemul integrat (criogenic şi membrană) duce la o reducere a consumului energetic, la obţinerea hidrogenului de înaltă calitate, faţă de sistemele separate.

Nitrogen, nr. 174, 1988, p. 35

G.M.

Evoluţii ale industriei chimice din R. P. Ungară

Dezvoltarea industriei chimice din R. P. Ungară s-a făcut îndeosebi după anul 1960, ajungîndu-se ca, astăzi, industria chimică să aibă o pondere importantă în totalul producţiei industriale. Astfel, în anul 1987, volumul producţiei industriei chimice a ajuns la 275 mrd. forinţi. În strategia dezvoltării industriei chimice se ţine seama, evident, de particularităţile ţării şi anume de existenţa sectorului agricol şi de necesitatea asigurării cu produse chimice a acestuia. De exemplu, sectorul agricol are nevoie de folii polimerice pentru cultivarea legumelor, fructelor etc. Pentru aceasta s-au dezvoltat capacităţi de sinteză a polimerilor care depăşesc 0,5 mil. t/an. Sectorul petrochimic foloseşte, drept materie primă, ţiţei din import (8,5 mil. t/an provin din U.R.S.S. şi 2,0 mil. t/an, din alte ţări). Instalaţia de piroliză, construită de firma Linde, produce 250 000 t/an etilenă, 130 000 t/an propilenă şi fracţie C_4-C_5. Aceste cantităţi de olefine depăşesc necesarul propriu, excedentul fiind livrat, prin conducte, către U.R.S.S. În prezent există posibilitatea ca excedentul de etilenă şi propilenă să se prelucreze în ţară. În acest scop, s-a realizat instalaţia de LLDPE cu capacitatea de 140 000 t/an şi alte două instalaţii de obţinere a polipropilenei, fiecare avînd o capacitate de 40 000 t/an.
Capacităţile de producţie pentru materiale plastice au ajuns la 180 000 t/an PVC, 80 000 t/an polipropilenă, 200 000 t/an polietilenă. La aceste capacităţi, se va adăuga în anul 1989 şi capacitatea instalaţiei de MDI (difenilmetandiizocianat), materie primă pentru obţinerea poliuretanilor. În anul 1988, a început construcţia instalaţiei de polistiren, cu capacitatea de 65 000 t/an, instalaţie ce urmează să intre în funcţiune, în anul 1991. Se va ajunge, astfel, la capacitatea totală de 700 000 t/an, materiale plastice, ceea ce reprezintă o producţie

Tabelul 1

VOLUMUL PRINCIPALELOR PRODUSE CHIMICE ALE INDUSTRIEI DIN R. P. UNGARĂ, ÎN PERIOADA 1985–1987, echivalent mii DM

Produs	1985	1986	1987
Acid sulfuric	520	540	573
Sodă	194	202	197
Amoniac	961	927	...
Îngrăşăminte chimice total. 100%	1 066	1 040	1 064
din care:			
— cu azot (N)	684	655	...
— cu fosfor (P_2O_5)	252	267	...
— cu potasiu (K_2O)	130	118	...
Pesticide. 100%	36,4	35,2	38,5
Etilenă	271	269	270
Polipropilenă	177	178	178
Caprolactamă	6,0	3,2	...
Benezn	120	104	...
Xileni	94,7	94,1	...
Anhidridă ftalică	23,2	23,1	...
Naftalină	1,2	1,5	...
Polimeri. total	389	426	539
din care:			
— fenoplaste	6,6	6,8	...
— polietilenă	56,1	80,2	192,1
— PVC şi copolimeri	170	181	178
— polipropilenă	99	101	107
Fibre sintetice. total	29,9	29,5	34,0
din care:			
— fibre de celuloză	6,1	5,4	4,1
— fibre sintetice	23,8	24,1	29,9
Lacuri	134	120	...
Săpun	16,1	17,9	18,2
Detergenţi. 100%	15,6	17,1	...

de 70 kg/locuitor, indicator care situează R. P. Ungară printre ţările cu cea mai mare producţie de materiale plastice, raportată la locuitor.
În afara celor 10,5 mil. t ţiţei, pe care le prelucrează industria petrochimică, R. P. Ungară mai importă anual 7 mrd. Nm^3 gaze naturale.
În perspectivă, principalele subramuri industriale spre care se concentrează atenţia celor ce elaborează strategiile de dezvoltare, vor fi: industria farmaceutică, a pesticidelor, a intermediarilor organici, a polimerilor.
Activitatea industrială în domeniul chimiei se va extinde, deoarece această ramură valorifică superior materiile prime, iar unele din acestea au rezerve asigurate din producţia proprie. Trebuie redus aportul resurselor din import (ţiţei şi gaze naturale) şi producţia principalelor produse energointensive, ceea ce va permite reducerea anuală a consumului de energie. La nivelul întregii economii naţionale, se propune ca, anual, consumul de energie să fie redus cu 2%.

Chemische Industrie, 7, 1988 p. 30

G.M.

Creşterea capacităţii de MTBE

O instalaţie cu capacitatea de 500 000 t/an MTBE (metil-*terţ*butileter) a fost pusă în funcţiune la mijlocul anului 1988 la firma Ibn-Zahr-Saudi European Petrochemical Co, Arabia Saudită. Instalaţia, în valoare de 300 mil. dolari, a fost realizată cu ajutorul firmei Snamprogetti SpA, după licenţa furnizată de Air Products & Chemicals Inc., S.U.A., care are la bază procedeul COP de sinteză, incluzînd, atît faza de dehidrogenare, cît şi cea de izomerizare şi de obţinere a MTBE. Partea principală a investiţiei a format-o tehnologia de obţinere a izobutilenei din butanul separat din gazele naturale. În alte instalaţii, izobutilena rezultă din procesele de rafinare a ţiţeiului şi anume de la faza de cracare a naftei. Butanul necesar provine de la firma Aramco (Arabian American Oil Co.), iar metanolul este furnizat de firma Ar-Razi-Saudi Metahnol Co.

Firma Ibn Zahr-Saudi European Petrochemical Co., reprezintă o colaborare între firma-mamă Sabic-Saudi Basic Industries Corp. (care contribuie cu 70% din capital) şi firme din Europa Occidentală (pentru restul de 30% din capital). Dintre firmele europene, se menţionează: Ecofuel SpA, Italia Neste Cy, Finlanda etc.

În industria chimică din Spania, capacitatea de producţie pentru MTBE urmează să ajungă la 220 000 t/an prin intrarea în funcţiune a celei de-a doua instalaţii de MTBE din cadrul rafinăriei de la San Roche, rafinăria aparţinînd firmei C. Española de Petrobas SA. Această ultimă instalaţie, care va fi pusă în funcţiune are capacitatea de 45 000 t/an. Prima instalaţie a intrat în funcţiune în anul 1986, în localitatea Somorrostro, lîngă Bilbao şi are o capacitate de 45—50 000 t/an. Mai există în funcţiune o instalaţie mai veche, cu capacitatea de 27 000 t/an; aceasta urmează a fi extinsă la o capacitate de 55 000 t/an, după anul 1990. Cele trei instalaţii au la bază tehnologia firmei UOP Inc. şi licenţa firmei Hüls, R. F. Germania.

Europa Chemie, 10 august 1988, p. 374, Europa Chemie, 27, 1988, p. 445

G.M.

• tehnico-ştiinţifice

Procedee chimice şi petrochimice moderne

Procedeul Sulfreen/Oxisulfreen. Este destinat separării sulfului din gazele reziduale din instalaţia Claus şi din alte gaze reziduale. Randamentul de separare a sulfului din gaze este de 99,0—99,5% în procedeul Sulfreen şi 99,5—99,8% în varianta Oxysulfreen.

Procedeul Sulfreen se desfăşoară în fază uscată şi se bazează pe reacţia Claus, catalizatorul folosit fiind alumina înalt activată: sulful se formează şi se adsoarbe pe suprafaţa catalizatorului. Catalizatorul se regenerează termic la temperatura de 300°C cu ajutorul unui flux de aer fierbinte. După desorbţia sulfului elementar, catalizatorul este răcit pînă la temperatura de reacţie. În timpul fazei de regenerare, catalizatorul se tratează cu gaz reducător.

Procedeul Oxysulfreen este o dezvoltare recentă a procedeului Sulfreen, care are ca obiectiv ridicarea randamentului de separare a sulfului la 99,8% şi cuprinde 4 faze principale: hidrogenarea, separarea apei, oxidarea şi faza de desfăşurare a procedeului Sulfreen.

Hidrogenarea catalitică are loc la temperatura de 300—350°C, cînd sînt transformaţi toţi compuşii cu sulf (SO_2, COS, CS_2) în hidrogen sulfurat. Valoarea investiţiilor corespunzătoare procedeului Sulfreen reprezintă 30—45% din costul instalaţiei Claus. Consumul de utilităţi pe tona de sulf separat este următorul:

— energie electrică 3 000 kW
— catalizator 4 libre

În cazul procedeului Oxysulfreen, investiţiile reprezintă 90—110% din cele corespunzătoare instalaţiei Claus. O instalaţie tip Sulfreen poate fi transformată într-o instalaţie ce funcţionează după procedeul Oxysulfreen; costurile de operare sînt mai scăzute decît în cazul proceselor bazate pe utilizarea solvenţilor pentru separarea sulfului.

Sînt în funcţiune aproximativ 40 de instalaţii, cu capacităţi de tratare de 20—2200 t/zi sulf. Elf Aquitaine şi Lurgi GmbH deţin licenţa.

Procedeul Thiolex/Regen. Hidrocarburile sînt tratate pentru a se îndepărta H_2S, CO_2, mercaptanii, acizii organici, azotul bazic etc. Procedeul se bazează pe extracţia sau extracţia/oxidarea impurităţilor într-un contactor special, tip Fiber-Film. Sînt în funcţiune mai multe variante tehnologice:

— Thilex pentru extragerea H_2S, CO_2 şi mercaptanilor;
— Merifining, pentru extragerea acizilor organici şi mercaptanilor din efluenţii proveniţi de la cracarea catalitică sau de la faza de cocsare a fracţiunilor grele de ţiţei;
— Naphtafining, pentru extragerea acizilor naftenici şi organici din distilatele de la prelucrarea ţiţeiului în rafinării;
— Aquafining, procedeu pentru extracţia cantităţilor de contaminanţi nesulfuroşi conţinuţi în hidrocarburi;
— Regen, procedeu de regenerare a catalizatorului, cu aer, pentru a-l face reutilizabil;
— Mericat, procedeu de oxidare a mercaptanului, la disulfură, în scopul pregătirii materiei prime spre a fi introdusă în faza de cracare catalitică şi valorificată la benzină, motorină şi combustibil pentru motoare cu reacţie.

Există în funcţiune 147 instalaţii, după licenţă Merichem Co.

Procedeul Unisulf. Este destinat separării aproape totale, a hidrogenului sulfurat din gazele naturale, gazele reziduale Claus etc.

Este un procedeu catalitic, care se desfăşoară în fază omogenă. H_2S se absoarbe iniţial, într-o soluţie, iar apoi se oxidează la sulf elementar. Soluţia în stare redusă este reactivată cu aer, prin oxidare, iar sulful se recuperează prin filtrare.

Prin acest procedeu pot fi trataţi şi efluenţii gazoşi, care conţin 99% CO_2; în final, gazele tratate conţin 10 p.p.m. H_2S. Se lucrează la presiune atmosferică, iar temperatura este cuprinsă între 90—120°F.

O instalaţie realizată după procedeul Unisulf, care recuperează 5 t/zi, sulf, costă aprox. 4 mil. dolari; costul utilităţilor este de circa 400 dolari/zi. Unocal Science and Technology Div. şi The Ralph. M. Parsons Co. deţin licenţa.

Procedeul Syngas. Prin acest procedeu de oxidare parţială se obţin gaze de sinteză brute, îndeosebi CO + H_2, dintr-o gamă largă de materii prime de tipul hidrocarburilor. Procedeul constă în combustia parţială necatalitică a unei hidrocarburi — materie primă — în prezenţa unui moderator (H_2O, CO_2 sau N_2) şi a unui oxidant (oxigen pur, aer îmbogăţit în oxigen sau aer). Acest amestec este alimentat la un arzător, amplasat într-o cameră de combustie protejată cu material refractar, care funcţionează sub presiune.

Căldura de reacţie este recuperată din gazul de sinteză cu ajutorul unui schimbător de căldură, obţinîndu-se abur. Hidrocarbura netransformată în gaz de sinteză este separată, prin spălare, într-un scruber, apoi separată ca şlam de nafta, într-un decantor şi, în final, stripată într-o coloană. Nafta se recuperează şi se recirculă.

Temperatura de reacţie este de 2000—2800°F, iar presiunea poate ajunge la 2000 psig; materia primă se preîncălzeşte între 300—1600°F. Consumul specific de oxigen este de 240—290 scf/1000 scf de gaz de sinteză. Randamentul termic al reacţiei de formare a gazului de sinteză ajunge la 82—87%; eficienţa termică este de 90—94%. Consumul de nafta

reprezintă aprox. 0,5% din debitul materiei prime. Firma Texaco Develop. Corp. deţine licenţa.

Procedeul Syngas (*SPARG*). Se aplică la obţinerea gazelor bogate în CO. Prin acest procedeu se obţin gaze cu raport H_2/CO scăzut, sub 1,0. De exemplu, pornindu-se de la gaze naturale şi CO_2, se ajunge la o compoziţie finală a gazului de reacţie, de 42% H_2, 47% CO, 9,5% CO_2 şi 1,5% CH_4. Ca principiu, aburul de reformare, gazele naturale, hidrocarburile uşoare de tip LPG, nafta şi CO_2, trec peste un catalizator de nichel pasivat (pentru a se preveni nucleerea cărbunelui), rezultînd, în final, un gaz bogat în CO. Bioxidul de carbon neconvertit se separă prin spălare într-un scruber şi se recirculă la reformer. Dacă drept materii prime sînt folosite materiale de tipul naftei sau LPG, hidrocarburile grele conţinute în aceste materiale se preconvertesc într-un reactor adiabatic. Procedeul Syngas (Sparg) are următorii parametri specifici: — raport H_2O/CH_4 = = 0,4 (mol/vol.); — raport CO_2/CH_4 = = 0,6—2,0 (mol/vol.) — temperatura din reformer = 850—950°C.

Licenţa procedeului aparţine firmei Haldor Topsøe A/S.

Procedeul Thermal DENOX, Este destinat reducerii emisiilor de NO_x prin intermediul amoniacului injectat, care transformă NO_x în N_2 şi apă. Se ajunge, în final, la un produs cu un conţinut de 5 p.p.m. NH_3 nereacţionat. Reducerea se efectuează necatalitic, la temperatura de 1600—2200°F; cînd temperatura scade sub 1300°F, se poate injecta hidrogen în sistem. Controlul temperaturii se realizează cu un gaz inert, care, în cazul procedeului Thermal DeNox poate fi aburul introdus în efluent.

Investiţia, reprezintă 1000—3000 dolari/mil. Btu. oră. După acest procedeu funcţionează mai mult de 80 de instalaţii, firma Exxon Research and Engineering Co, deţinînd licenţa.

Procedeul vacuum potash. Prin acest procedeu se separă selectiv, hidrogenul sulfurat conţinut în gaze. Ca principiu de funcţionare a unei instalaţii, realizată pe baza acestui procedeu, gazul — materie primă — este desulfurat într-un absorber (turn cu umplutură) în contact cu o soluţia apoasă de KOH. În final, rezultă şi unele cantităţi de CO_2 şi HCN.

Soluţia rezultată, îmbogăţită în compuşi ai sulfului este încălzită şi introdusă la faza de desorbţie în vacuum. Vaporii rezultaţi în această fază sînt condensaţi şi alimentaţi la o instalaţie Claus sau de obţinere a acidului sulfuric, alimentarea realizîndu-se cu o pompă de vacuum. Soluţia de KOH regenerată se recirculă. Căldura necesară procesului provine de la un sistem energetic integrat pentru a se minimiza consumul.

Necesarul de capital este de aproximativ 125 dolari/m^3. h de gaz tratat, investiţie incluzînd şi instalaţia Claus. Pentru o instalaţie cu capacitatea de tratare de 80 000 m^3/h, necesarul de utilităţi este următorul: — energie electrică, 6 kW/1000 m^3 gaz; — apă pentru boiler, 30 $dm^3/1\ 000\ m^3$ gaz; apă de răcire (ΔT = = 15°C), 6 $m^3/1000\ m^3$ gaz; — KOH, 40 g/1000 m^3 gaz.

Sînt în funcţiune peste 20 de instalaţii, totalizînd 1 mil. m^3/h capacitate de tratare. Krupp Koppers GmbH deţine licenţa.

Procedeul BSR/MDEA. Este indicat pentru tratarea gazelor reziduale provenite de la instalaţiile care funcţionează cu compuşi ai sulfului, scopul procedeului fiind acela de a duce compoziţia gazelor reziduale, la nivelul calitativ conform normativelor de descărcare în atmosferă. Procedeul Beavon Sulphur Recovery-MDEA (BSR/MDEA) constă în două trepte de tratare a gazelor reziduale: în prima treaptă toţi compuşii sulfului (ca SO_2, COS, CS_2 etc) sînt transformaţi în H_2S, prin preîncălzirea gazelor pînă la temperatura de reacţie. Aportul energetic necesar acestui proces este asigurat de un combustibil introdus în efluent împreună cu aerul de combustie. Amestecul gazos încălzit trece apoi printr-un pat de catalizator, unde toţi compuşii cu sulf sînt transformaţi în H_2S, prin hidrogenare sau hidroliză. Fluxul de gaz hidrogenat este răcit (şi energia termică recuperată) şi apoi pus în contact cu o soluţie, pentru separarea H_2S, proces ce are loc în cea de-a doua treaptă de tratare a gazelor reziduale.

Ca soluţie de absorbţie a H_2S, este folosită MDEA (metildietanolamină) sau o altă amină cu acţiune selectivă.

Temperatura de funcţionare a fazei de hidrogenare este de 550—750°F. Echipamentul instalaţiei industriale este confecţionat, în cea mai mare parte, din oţel carbon. Gazele finale conţin sub 10 p.p.m. H_2S. Sînt în exploatare 12 instalaţii în S.U.A. şi Japonia. Licenţa o deţine firma Unocal Science and Technology Div.

Procedeul Benfield. Are ca obiectiv recuperarea CO_2, H_2S şi COS conţinute în gazele naturale, din procese de oxidare parţială sau din compoziţia naftei.

Procedeul Benfield se utilizează şi la tratarea subproduselor gazoase petrochimice şi, mai ales, a celor ce conţin oxigen sau SNG. Rezultă, în final, gaze purificate de H_2S sau CO_2.

Procedeul constă în contactul gazelor ce urmează a fi tratate, cu o soluţie de carbonat de potasiu, care conţine aditivi de tip Benefield. Faza aceasta se petrece la presiune ridicată (100—2000 psig), într-o coloană cu umplutură sau cu talere. Aici, componenţii acizi (H_2S şi CO_2) sînt absorbiţi în soluţie; aceasta este ulterior stripată într-un turn de regenerare.

Uzual, concentraţia CO_2 sau $CO_2 + H_2S$ se preferă a fi situată între 5—50%; Temperatura gazului de tratare este de 400°CF; presiunea de regenerare a solventului este cea atmosferică.

Investiţia specifică este de 150 dolari/1000 scf pe 24 ore raportată la cantitatea de $CO_2 + H_2S$ recuperat.

Consumurile tehnologice sînt următoarele: — energie termică pentru regenerare, 20 000—130 000 Btu/1000 scf şi 24 ore de $CO_2 + H_2S$ recuperat; — energie electrică pentru pompe, 1—2 kWh/1 000 scf şi 24 h energie pentru faza de răcire a gazelor, 20 000—1 000 000/1 000 scf şi 24 ore de CO_2+H_2S recuperat. Există peste 500 de instalaţii în funcţiune, din care 40 sînt destinate purificării gazelor naturale şi 210, purificării SNG, a gazului de reformare a hidrocarburilor sau de la oxidarea parţială a acestora. Firma Union Carbide Corp. deţine licenţa.

Procedeul Bender. Este destinat îndepărtării mercaptanului din distilatele uşoare ca: LPG, butan, propan, gaze lichefiate. În procedeul Bender, mercaptanul se transformă în disulfuri, în prezenţa unui catalizator depus în strat fix în reactor, a unui adaos neînsemnat de sulf şi de aer. Acest amestec trece peste stratul de catalizator solid, în contracurent cu o cantitate mică de alcalii introduse în partea de sus a turnului de reacţie.

O concentraţie sub 50 ppm H_2S şi un indice de aciditate de 0,05 sînt parametrii recomandaţi pentru proces şi condiţia de menţinere a unei activităţi îndelungate a catalizatorului. Un pretratament al catalizatorului cu o soluţie cu concentraţia de 3—7° Bé este recomandată, tot în acelaşi scop, al prelungirii vieţii catalizatorului. Consumurile specifice sînt următoarele: energie electrică, 0,04; kWh/baril; catalizator, 0,001 lb/baril; NaOH, 0,005—0,01 lb/baril.

Investiţia specifică este de 50—125 dolari/baril şi zi; costul operaţiilor de întreţinere anuală a instalaţiei reprezintă 1% din totalul investiţiei. Sînt în funcţiune aproximativ 100 de instalaţii cu capacitatea nominală cuprinsă între 500 şi 45 000 barili/zi, totalul capacităţii atingînd 730 mii barili/zi. Licenţa o deţine Petrolite Corp.

Procedeul Amisol. Se aplică la desulfurarea selectivă sau la recuperarea completă a CO_2, COS sau a altor compuşi organici ai sulfului conţinuţi în gazele brute cu H_2S şi CO_2.

Prin aplicarea procedeului Amisol, se obţine un gaz tratat, cu mai puţin de 0,1 p.p.m. sulf şi sub 5 p.p.m. CO_2.

Pentru absorbţie este folosit un amestec de alcanolamine sau alchilamine alifatice şi metanol, procesul de absorbţie avînd loc la temperatura mediului.

Instalaţia poate fi proiectată cu mai multe trepte de absorbţie şi de regenerare la cald a lichidului absorbant; temperatura solventului se menţine sub 80°C. Vaporii de metanol se spală cu apă, ulterior se separă prin distilare şi se recirculă în sistem. Presiunea de lucru se menţine la valori medii. Sînt în funcţiune 4 instalaţii, realizate după licenţa firmei Lurgi.

Procedeul amine guard. Este destinat recuperării gazelor acide (CO_2) din efluentul provenit de la sinteza $CO + H_2$, care poate conţine 50—100 p.p.m., CO_2. Procedeul constă în absorbţia ciclică a gazului cu amine stabilizate, într-o coloană de absorbţie, în care efluenţii circulă în contracurent. Soluţia rezultată, bogată

în CO_2, este încălzită și menținută la presiune redusă în faza de regenerare a solventului; gazul acid se recuperează prin stripare cu abur la temperatură ridicată. Soluția regenerată este răcită și recirculată la coloana de absorbție. Temperatura de operare este de circa 100°F la baza coloanei de regenerare; în acest punct, aburul de stripare are presiunea de 50 psig.

Cea mai mare parte a echipamentului industrial este confecționată din oțel carbon și protejată, împotriva coroziunii, cu inhibitori. Randamentul de recuperare a CO_2 ajunge pînă la 100%. Pentru a obține 1000 scf de CO_2, se consumă: energie termică, 40 000—160 000 Btu; frig, 40 000—140 000 Btu; energie electrică, 1,5 kWh.

Există în funcțiune 120 de instalații, după licența firmei Union Carbide.

Procedeul ADIP. Se aplică la recuperarea H_2S din gazele ce conțin și CO_2, la îmbogățirea în H_2S a fluxului gazos provenit de la recuperarea sulfului și la recuperarea H_2S,CO_2 și COS conținute în LPG și NGL.

Procedeul se bazează pe absorbția componentelor nedorite din gazul de alimentare, într-un scruber, în prezența unei soluții apoase de alcanolamine de tipul DIPA sau MDEA. După absorbție, are loc separarea gazului absorbit, iar solventul se regenerează cu abur și se recirculă în proces. Presiunea gazului de tratare este de 130 bari, temperatura de circa 50°C. Consumul de abur este de 0,4—1,0 kg/kg gaz recuperat.

Sînt în funcțiune peste 200 de instalații industriale realizate după licența firmei Shell Develop. Co.

Procedeul activated MDEA. Este indicat a se aplica la recuperarea CO_2, H_2S și COS din efluenții proveniți de la oxidarea parțială și de la reformarea hidrocarburilor grele din gazele naturale.

Gazele cu cantități mici de CO_2 (de ordinul p.p.m.), H_2S/COS, gazele acide de tipul CO_2/H_2 sînt supuse procesului de recuperare.

În procedeul Activated MDEA se utilizează o soluție apoasă de MDEA cu concentrația de 40—50%, dirijată în două turnuri de absorbție. Presiunea parțială, optimă pentru absorbția CO_2, este de 2,0—15 bari, măsurată pe fluxul de alimentare.

Gazul conținut în solvent este desorbit într-o coloană separată. O cantitate mică de solvent este preluată din zona de desorbție, de joasă presiune și se regenerează cu abur într-un utilaj de stripare returnîndu-se apoi, în partea superioară a absorberului.

Cea mai mare parte din soluția săracă în CO_2 este pompată în partea inferioară a absorberului; presiunea în absorber ajunge la 120 bari, temperatura de absorbție fiind menținută la 40—90°C. Presiunea în faza de regenerare ajunge la 0,5—1,9 bari.

Consumul de utilități este următorul: energie electrică, 1,0 kWh; energie termică, 40 MJ. Parametrii de calitate ai procesului sînt următorii: concentrația CO_2 în gazul tratat, sub 100 p.p.m. (vol.); puritatea CO_2 recuperat, peste 99,8%; randamentul de recuperare, peste 96%. Sînt în funcțiune 21 de instalații industriale, realizate după licența firmei BASF.

Procedeul catacarb. Este destinat separării CO_2, H_2S și COS din efluentul gazos provenit din diferite tehnologii. Se ajunge, în final, la un gaz ce conține sub 4 p.p.m. H_2S și 50 p.p.m. pînă la 2% CO_2. Dacă efluentul gazos conține CO_2 și nu are în compoziția sa și H_2S, atunci CO_2 separat poate fi utilizat, ca atare, în industria alimentară și a băuturilor gazoase.

Gazul ce urmează a fi purificat este tratat într-o coloană de absorbție (cu umplutură sau cu talere), cu o soluție de săruri de potasiu, inhibate împotriva coroziunii. Această soluție conține și un catalizator stabil termic și chimic, iar toxicologic, este inofensiv. Procesul de absorbție este conceput a se desfășura în două trepte tehnologice. Schema de desorbție/regenerare a solventului este cea convențională, larg cunoscută în domeniu.

Presiunea în absorber este de 50—1 500 psig, compoziția gazului variază între 3—50% componente acide. Temperatura gazului poate fi cuprinsă în intervalul de la temperatura mediului înconjurător, pînă la temperatura de 450°F; presiunea la faza de regenerare poate ajunge la 30 psig.

Pentru o instalație cu capacitatea de tratare de 90 mil. scf/zi de H_2 brut din care se separă și se recuperează CO_2 (a cărui concentrație scade în gazul de tratare de la 20,5 la 0,15%) se consumă: energie electrică, 750—1 640 kWh, — energie reziduală din gaz, 74—101 mil. Btu/h.

Investiția de capital variază între 5,8 și 6,2 mil dolari. Există mai mult de 100 de instalații în funcțiune., licența deținînd-o Eickmeyr & Associates.

Procedeul Catasulf. Este folosit la desulfurarea gazelor brute care conțin între 5—15% H_2S și care provin de la procesele de oxidare parțială a reziduurilor lichide, de la gazeificarea cărbunelui sau de la purificarea gazelor naturale. Gazul tratat ajunge la o puritate de 94—99,99%. Gazul care conține H_2S se amestecă cu o cantitate stoichiometrică de aer sau oxigen și se trimite la un reactor izoterm, tubular, care conține un catalizator selectiv. Aici, 94% din toți compușii cu sulf sînt transformați în sulf, prin oxidare. Căldura acestei reacții exoterme se valorifică, prin transformare, în abur de medie presiune.

După ce reacția a avut loc, se răcește amestecul gazos, sulful condensînd în aceste condiții. Gazul trece la cea de-a doua etapă de desulfurare, care se realizează printr-un proces de oxidare catalitică, într-un reactor adiabatic. Se ajunge, astfel, la un randament de conversie a sulfului, de 97,5%. În final, gazele trec la un incinerator catalitic.

Pentru o instalație tip Catasulf, cu capacitatea de desulfurare de 10 000 m³/h gaze ce conțin 5—15% H_2S, investiția totală ajunge la 4 mil. dolari (prețuri din 1985), inclusiv valoarea instalației de incinerare catalitică sau de hidrogenare finală. Consumurile specifice sînt următoarele: energie electrică, 20 kWh; abur pentru consum, 2,2 t/h; abur generat (recuperat), 2,2 t/h.

Există în funcțiune o instalație realizată conform acestui procedeu, licența aparținînd firmei BASF din R. F. Germania.

Procedeul Chemsweet. Se aplică la recuperarea H_2S și a altor compuși cu sulf conținuți în gazele naturale. Reacția are loc în prezența unei suspensii fine de ZnO menținută într-o soluție apoasă de acetat de Zn. În prezența acestei soluții, H_2S, mercaptanii și COS reacționează instantaneu pentru a da sulfură de Zn insolubilă și mercaptidă de Zn. În masa de reacție se adaugă un dispersant și un agent de antispumare; CO_2 nu reacționează dacă se găsește în compoziția gazelor naturale.

Masa de reacție, cunoscută și sub denumirea de șlam de Zn, are o viață activă de 30—90 zile. Ea reacționează cu compușii cu sulf prin intermediul unei coloane de contact.

Costul purificării gazului natural este de aproximativ 3 dolari/libră de sulf recuperat. Există în funcțiune 100 de instalații, după licența firmei C—E Natco.

Procedeul Clauspol—1500. Acesta permite îndepărtarea H_2S și SO_2 din gazele reziduale provenite de la instalațiile Claus. Se obține, în final, sulf elementar cu puritatea de 99,4% și un gaz rezidual cu o concentrație de H_2S mai mică decît 1 500 p.p.m.

Absorbția compușilor cu sulf are loc într-o coloană cu umplutură, în care circulă, în contracurent cu gazele de tratare, polietilenglicol și un catalizator dizolvat în acesta; aici are loc reacția

$$H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Sulful ce se formează în proces se separă la partea inferioară a coloanei de absorbție. În acest proces tehnologic nu este necesară regenerarea solventului. Temperatura de funcționare este de 120°C, randamentul de separare al sulfului din gaze este cuprins între 95,2—99,4%, gazele reziduale provenind de la o instalație Claus cu capacitatea de 100 t/zi. Investiția la limita bateriei este de 1,4 mil. dolari, costurile de operare avînd următoarele valori: utilități, 115 dolari/zi catalizator și solvent, 70 dolari/zi.

Dacă în loc de un randament de recuperare a sulfului de 99,4% (în cazul relatat mai sus), se acceptă un randament de 95,2%, atunci volumul investițiilor va fi de 0,8 mil. dolari, iar utilitățile vor reprezenta costuri de 70 dolari/zi, de asemenea, 70 dolari/zi vor reveni costului catalizatorului și solventului.

Există în funcțiune 40 de instalații, realizate după licența Institutului francez de petrol.

Procedeul Buramer. Este destinat transformării $n-C_4$ în izo-C_4, în prezența unui catalizator și a hidrogenului. După operația de reciclare, se obține un produs de înaltă concentrație în izobutan. Procedeul are loc în fază de vapori, în prezența unui catalizator în strat fix; ca promotori ai reacției sînt folosite

clorurile organice şi unele cantităţi mici de hidrogen.

Utilajele principale din instalaţie sînt: încălzitorul, reactorul, condensatorul, separatorul, compresorul pentru gazul de recirculare, stabilizatorul de produs şi facilităţile necesare asigurării hidrogenului de reacţie.

Randamentul de transformare *n*-izo, după mai multe reciclări, ajunge la 100%. Sînt în funcţiune 33 de instalaţii bazate pe licenţa UOP.

Recuperarea hidrogenului prin procedeul Cryofining. Acest procedeu este dezvoltat în scopul recuperării H_2 de înaltă puritate conţinut în hidrogenul rezidual de la rafinarea ţiţeiului. În final, rezultă hidrogen cu puritatea de 90–98%. Se porneşte de la un conţinut al gazului brut de 30–70% H_2 şi/sau 15–30% hidrocarburi lichide, de tipul C_2, C_3 şi al olefinelor. Gazul, cu presiunea mai mare de 400 psi, este răcit la temperatura corespunzătoare condensării apei, după care se usucă pînă la 1 p.p.m. În continuarea procesului tehnologic are loc, condensarea fracţiei lichide de hidrocarburi, proces ce se petrece în două coloane de răcire—separare. Hidrogenul se purifică prin fracţionare, rezultînd cu o puritate de 90–98%, ceea ce corespunde unei temperaturi de separare de –245° şi –280° F. Răcirea efluenţilor gaz—lichid se realizează prin detenta unei hidrocarburi condensate, într-o coloană specială. Se asigură, cu acest procedeu, un randament de recuperare a H_2 de 85%, la o puritate finală de 95%, pornind, iniţial, de la 33,7% H_2 conţinut în gazul rezidual, presiunea acestuia situîndu-se la 600 psia. Eficienţa procesului de recuperare este determinată de un nivel iniţial acceptabil de impurităţi în gaz (30–70%), de o puritate nu prea înaltă a hidrogenului separat (90–98%) şi de valorificarea, în scop comercial, a hidrocarburilor lichide separate.

Licenţa procesului o deţine firma Air Products Chemical Inc.

Separarea hidrogenului prin procedeul Prism. Prin acest procedeu, prin tratarea efluenţilor reziduali ce conţin H_2, se poate obţine un produs cu concentraţie de 90–99% hidrogen. Sistemul Prism permite recuperarea a 80–95% din H_2 conţinut în efluentul de gaz rezidual (şi care conţine 40–80% H_2). Reciclarea unei părţi din H_2 recuperat măreşte productivitatea instalaţiei, reduce debitul de alimentare cu gazul brut, reduce costurile de producţie asigură un debit constant în instalaţie, măreşte flexibilitatea instalaţiei la alimentarea cu materii prime.

Există mai mult de 75 de instalaţii în funcţiune, realizate după licenţa firmei Monsanto Co.

Separarea hidrogenului rezidual prin procedeul Polybend PSA. Hidrogenul rezidual poate include, ca impurităţi, N_2, CO, CH_4, CO_2, H_2O, Ar, C_2–C_8, CH_3OH, NH_3, H_2S, compuşi organici cu sulf. Prin procedeul Polybend se obţine, în final, hidrogen cu o puritate de 90–99,999%.

Hidrogenul rezidual poate proveni din gazul de reformare, de la reformarea catalitică, purjă de rafinărie, instalaţii de amoniac, procese de demetanizare, gaze reziduale de la instalaţiile de stiren, de la instalaţiile de metanol, gaze de la cocsarea cărbunelui, de la celulele de electroliză a clorurii de sodiu, din procese de purificare criogenică a diferiţilor efluenţi gazoşi industriali.

Randamentul recuperării variază între 60–80%, depinzînd de compoziţia, presiunea şi calitatea impusă produsului; temperatura uzuală de alimentare a gazelor reziduale cu conţinut de hidrogen este de 40–120°F, puritatea putînd ajunge la 99,9999%.

Procesul de purificare se bazează pe dezvoltarea recentă a procedeului PSA (Pressure Swing Adsorbtion). Unităţile Polybend conţin 3–12 utilaje de adsorbţie: unul sau mai multe din aceste utilaje funcţionează ca adsorber, în timp ce în celelalte, se desfăşoară etape diferite ale procesului de regenerare a catalizatorului.

O linie Polybend are capacitatea de prelucrare de 76 mil. scf/zi, liniile cu capacitate mai mare fiind mai eficiente economic. Toate impurităţile din H_2 sînt separate din prima treaptă, iar concentraţia de peste 90% se obţine indiferent de nivelul impurităţilor. Înserierea mai multor linii de fabricaţie poate duce la obţinerea unei concentraţii a impurităţilor de 1 p.p.m., pornindu-se de la materia primă care conţine circa 40% impurităţi. Operarea instalaţiei este automatizată: intrarea în regim normal de funcţionare a instalaţiei se produce la două ore după punerea în stare de funcţiune. Instalaţiile se construiesc sub formă de modul compact, preasamblat, cu gabaritul de 25×40×75 ft. Materialele de construcţie pentru conducte şi absorbere sînt din oţel carbon. Controlul procesului se face cu ajutorul aparaturii de automatizare amplasată pe panouri locale; este posibilă şi prevederea de control computerizat. Nu sînt necesare utilităţi tehnologice, cu excepţia unei cantităţi mici de aer instrumental şi energie electrică, aferente instalaţiei de automatizare.

Hidrogenul este purificat la costuri de producţie ce reprezintă între 0,30 şi 1,50 dolari/1 000 cubic feet de gaz alimentat, în funcţie de capacitatea de valorificare a reziduurilor separate şi de condiţiile de funcţionare.

Există peste 300 de instalaţii în funcţiune, licenţa deţinînd-o firma Union Carbide Corp.

Procedeul autoterm de obţinere a SNG. Se obţine, prin acest procedeu, H_2,CO, gaz de sinteză pentru industria amoniacului, metanolului şi oxosintezei, pornindu-se de la gazul natural, LPG, nafta (fiecare cu sau fără conţinut de CO_2 ca impuritate).

Gazul este produs prin combinarea procesului de oxidare parţială, cu cel de reformare cu abur, în prezenţa unui catalizator pe bază de nichel. Un amestec de hidrocarburi este alimentat împreună cu CO_2 şi abur, într-un arzător, amplasat la partea superioară a reactorului. Concomitent cu acest gaz (preîncălzit), se introduce şi aerul de oxidare. Căldura rezultată din reacţia exotermă este valorificată parţial prin producerea de abur sau prin preîncălzirea efluenţilor de alimentare (gaz şi aer). Presiunea tipică de funcţionare este cuprinsă între 20–35 daN/cm².

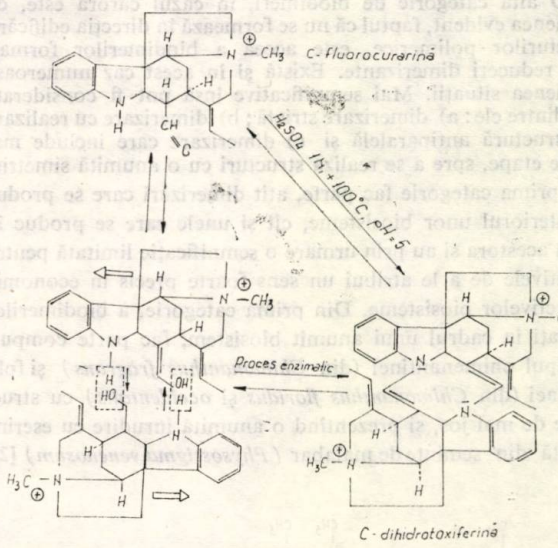
Procedeul prezintă interes particular, atunci cînd flexibilitatea instalaţiei este impusă de calitatea materiei prime (gaze naturale, nafta, LPG etc). Procedeul are eficienţă economică mai mare, cînd costul oxigenului este redus. Procedeul se aplică din anul 1958, funcţionînd, în prezent, 18 instalaţii, mai ales bazate pe H_2 rezultat din industria amoniacului. Licenţa o deţine firma Haldor Topsøe A/S şi Soc. Bélge de l'Azote.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 4, 1988.

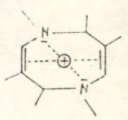
G.M.

III. Biodimerizare

C. Formarea unor biodimeri prin autocondensarea unui monomer, după o schemă de reacţie de tip antiparalel, cu formarea unui derivat ciclic simetric. Din punctul de vedere al biosistemului, nu se poate pune problema de a se fi făcut primul pas pe calea edificării unei structuri polimerice. Din contră, reacţia elimină această idee, planul de organizare al moleculei demonstrînd categoric epuizarea posibilităţilor de continuare a procesului de edificare în continuare, a unei structuri polimerice. Consumarea simultană, la cei doi monomeri, a ambelor funcţiuni de combinare, anulează, pentru dimerul astfel format, bivalenţa funcţională, care constituie baza de reacţie minimă a unui compus, care ar urma să suporte un proces de elongaţie polimerică. Ne aflăm într-una din puţinele situaţii fericite în care, chiar dacă nu putem înţelege limpede spre ce se orientează sinteza în biosistem, putem în schimb să vedem cu precizie spre ce nu se îndreaptă ea. Formarea unui asemenea tip de compuşi are ca scop final însăşi formarea lor, ideea unei eventuale structuri polimere fiind exclusă. Desigur, o asemenea concluzie ar putea să apară ca probabilă, dar pentru mulţi sceptici ea ar putea naşte o nouă întrebare. Dacă nu este vorba de începutul edificării unei structuri polimere, ci, din contră, de formare numai a unui dimer, deci de renunţare la structurarea polimeră, atunci care este acel alt sens care îl poate avea formarea dimerului? În cazul de faţă, o altă întrebare ar putea deschide calea unui răspuns suficient de precis pentru a merita formularea: în relaţiile lor cu mediul (biotic sau abiotic, dar în cazul de faţă mai curînd biotic), cu ce scop uzează diferitele biosisteme de formarea unor produse cu activitate biologică foarte specifică şi puternică aşa cum sînt alcaloizii, adevărate structuri de artă din punct de vedere al sintezei organice? S-a formulat o astfel de întrebare, deoarece formarea unor asemenea biodimeri ciclici simetrici prin cuplaj antiparalel, constituie, în multe situaţii, începutul obţinerii unor alcaloizi. O asemenea situaţie este întîlnită în cazul formării majorităţii alcaloizilor plantelor, *Strycnos toxifera*, *froesii*, *tomentosa* etc. cunoscute pentru folosirea lor tradiţională în scopul preparării acelor otrăvuri puternice denumite generic curara (în realitate fiecare din preparatele tradiţionale prezintă propria individualitate din punctul de vedere al originii, a tehnicii de preparare, a compoziţiei şi mai ales a felului particular de acţiune [1]. Fără a intra în prea multe detalii, trebuie remarcată existenţa unui plan structural unic, la un număr de compuşi izolaţi din asemenea preparate. Pentru ilustrare se menţionează: C-toxiferina-I (din *Strycnos toxifera*, *froesii* şi *tomentosa*), C-dehidro-toriferina (*Strycnos froesii* şi *trinervis*), curarina-I (*Strycnos mitscherlii*, *divaricans*, *solimensana* şi *trinervis*), nordihidro-toxiferina (*Strycnos toxifera*), bis-nor-C-toxiferina (*Strycnos trinervis*) şi caracurina-V (*Strycnos toxifera*). Asupra formării acestor compuşi (care, pare din punct de vedere structural evidentă) ar mai rămîne de făcut numai precizarea: este sau nu un proces enzimatic? (adică de fapt compuşii fac obiectul unei sinteze „bine intenţionate" sau constituie rezultatul secundar al unui proces accidental de dimerizare de tip abiotic, pe care îl numim biodimerizare prin abuz, numai pentru faptul că s-ar produce între limitele fizice ale unui biosistem). Şi în această situaţie, cel mai bun răspuns ar rezulta din considerarea următoarelor elemente: a) atît dimerii (de exemplu C-dehidro-toxiferina), cît şi monomerii (C-fluorocurarina) se găsesc în aceeaşi plantă (*Strycnos trinervis*, *froesii* etc.); b) monomerul se transformă în dimer, in vitro, dar în condiţii energice, incompatibile cu planta (H_2SO_4, 1 N la + 100°C); prin urmare o asemenea sinteză, normală" nu poate fi admisă; rezultă, de aici, că realizarea unui asemenea proces necesită un efort sintetic care exclude ideea unei formări spontane, deci este vorba de un proces enzimatic prin care să poată fi depăşite condiţiile drastice de reacţie menţionate. Izolarea sistemului enzimatic al plantei ar completa demonstraţia cu ultimul element, dar nu ar mai aduce nimic hotărîtor în această problemă. Procesul ar avea următoarea desfăşurare [2]:



Asupra desfăşurării acestui proces ar fi de făcut următoarele observaţii (în afara aceleia că sarcina⊕a atomului de N cuaternar nu este echilibrată de un anion, dar în cele prezentate, s-a considerat importantă soarta cationului, partenerul anionic schimbîndu-se cu mediul de reacţie în cursul diferitelor etape ale sintezei şi putînd fi chiar un centru anionic al situsului de combinare enzimatică care, deocamdată, nu a putut fi individualizat): a) structura monomerului este suficient de complicată (şi a necesitat un efort de sinteză dirijată apreciabil, în acest sens) pentru a nu se putea preta la o policondensare mai avansată; există o împiedicare sterică suficientă pentru un asemenea proces; b) un proces de poli merizare al compusului prin legătura dublă pare, de asemenea, improbabil (o iniţiere peroxidică, de exmplu, ar avea de înfruntat vecinătatea reducătoare a grupei —CHO care „ar sufoca procesul în faşă"); c) dezactivarea monomerului (pentru condensarea dimerizantă) printr-o reacţie intramoleculară de condensare între gruparea —CHO şi atomul de H de la azotul pirolic, pare exclusă de marea instabilitatea structurii care s-ar forma (un heterociclu de 4 atomi, care ar conţine o legătură dublă, deci tensiunile de la 120 la 90, plus două laturi comune cu alte două cicluri); d) sfîrşitul acestui proces de dimerizare (care conduce la apariţia unor derivaţi ai formei enolice a grupei —CHO) conduce, totodată, la o structură heterociclică de opt atomi, care conţine două legături duble şi doi atomi de N (cu cîte 2 electroni neparticipanţi); această structură defineşte posibilităţi de complexare pentru unele metale tranziţionale (amintind „cavitatea porfirinică"), situaţie compatibilă cu structura multor compuşi interesanţi pentru biosisteme.



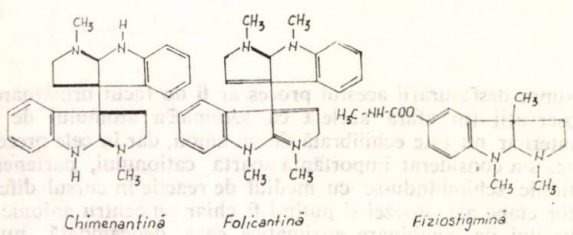
⊕ = cation de metal tranziţional

Se poate conchide că structura monomerului prezintă o serie de trăsături care îi interzic formarea unui polimer (prin policondensare sau polimerizare), şi dezactivarea prin reacţie intramoleculară, îl menţin activ numai pentru procesul unei

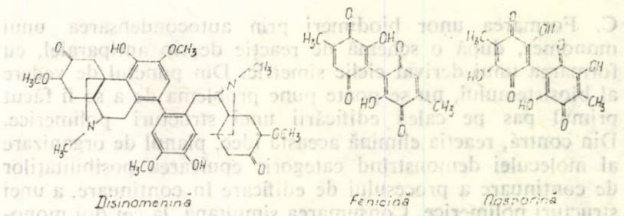
dimerizări orientate antiparalel (săgeţile mici, →, de la reacţia de condensare), permit accesul liber la grupele reactive numai dintr-o singură direcţie (săgeţile mari, ⇒, de la reacţia de condensare); cu alte cuvinte această categorie de biodimeri constituie, nu o etapă de trecere spre alte structuri, ci structuri finale cărora le sînt aservite căi metabolice speciale, de recunoaştere a rolului lor fiziologic deosebit de important. Aprofundarea sensului existenţei unor asemenea compuşi constituie desigur o chestiune de viitor, dar se poate spune că ne aflăm în faţa unei probleme adevărate (căci biosistemele nu investesc efort metabolic în probleme fără viitor din punctul de vedere al structurii lor).

D. O altă categorie de biodimeri, în cazul cărora este, de asemenea evident, faptul că nu se formează în direcţia edificării structurilor polimerice, este aceea a biodimerilor formaţi prin reduceri dimerizante. Există şi în acest caz numeroase asemenea situaţii. Mai semnificative însă pot fi considerate trei dintre ele: a) dimerizare strictă; b) dimerizare cu realizare de structură antiparalelă şi c) dimerizare care include mai multe etape, spre a se realiza structuri cu o anumită simetrie.

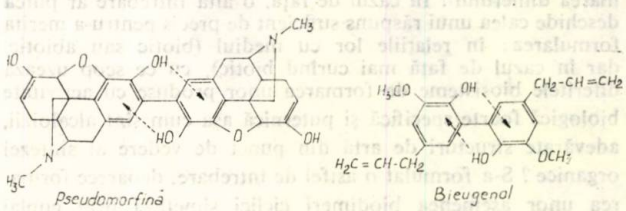
Din prima categorie fac parte, atît dimerizări care se produc în interiorul unor biosisteme, cît şi unele care se produc în afara acestora şi au prin urmare o semnificaţie limitată pentru tentativele de a le atribui un sens foarte precis în economia respectivelor biosisteme. Din prima categorie, a biodimerilor formaţi în cadrul unui anumit biosistem, fac parte compuşi de tipul chimenantinei (din *Chimonanthus fragrans)* şi folicantinei (din *Chimonanthus floridus* şi *occidentalis)* cu structurile de mai jos, şi prezentînd o anumită înrudire cu eserina izolată din seminţe de malabar *(Physostigma venenosum)* [2]



Aşa cum se poate constata cei doi compuşi (care apar în plante înrudite îndeaproape) au structuri foarte asemănătoare, ceea ce dovedeşte că este vorba de un grup de substanţe, cu un anumit plan de structură, corespunzător unei anumite direcţii metabolice şi unei valori fiziologice, şi nu de o prezenţă întîmplătoare. Structura este formată printr-un proces de dimerizare dehidrogenantă, care constă în eliminarea unui atom de H de la un atom de carbon terţiar (singurul de acest fel din molecula monomerului precursor). Este potrivit să se considere şi cazul fiziostigminei, în care dimerizarea a fost interzisă, prin plasarea unei grupări metilice angulare, în locul atomului de H, precum şi prin substituirea grupei −OH fenolice, prin radicalul N-metil-carbamilic (fenolul s-ar fi dimerizat reducător în poziţia *o* faţă de −OH). Faţă de toate aceste precauţii luate de biosistem în cazul fiziostigminei, a cărei dimerizare este evitată, formarea celor 2 compuşi (chimenantina şi folicantina) printr-un proces de dimerizare apare ca un rezultat, nu scăpat de sub control, ci urmărit de biosistemele producătoare. Din aceeaşi categorie mai fac parte şi compuşi ca disinomenina (din *Sinomenium acutum)*, fenicina (din *Penicillium phoeniceum* şi *rubrum)*, precum şi cosporina (din *Oospora colorus* şi *Chaetomium rubrum).*



Pentru aceşti compuşi formarea, prin dimerizare dehidrogenantă, a unor monomeri fenolici nu mai necesită scrierea respectivelor reacţii, structurile fiind destul de elocvente, prin ele însele. Acest lucru trebuie însă, să stimuleze totodată şi o anumită prudenţă avînd în vedere că pot fi consideraţi biodimeri, numai acei compuşi, care apar în cadrul biosistemelor, deoarece unele procese de dimerizare dehidrogenantă pot apare şi spontan la unii compuşi, care se formează în biosisteme, dar după ce aceştia au părăsit respectivele biosisteme. Acesta este cazul pseudomorfinei (din opiu) precum şi al bieugenolului (din uleiul de granium) formate prin oxidarea eugenolului şi morfinei după separarea de biosistemele producătoare.



Asemenea compuşi vor trebui excluşi din categoria biodimerilor, chiar dacă prezintă o ascendenţă biochimică atractivă [37. Formarea lor este rezultatul condiţiilor oxidante de mediu (oxigen atmosferic) precum şi a unor detalii structurale stabilizante (legături de hidrogen de tip antiparalel, cu sextatele aromatice ale nucleelor vecine). Tendinţa aceasta, a realizării structurilor antiparalele prin dimerizare dehidrogenantă va fi valorificată superior în cadrul unui grup foarte numeros şi important de compuşi.

Realizarea biodimerilor cu structuri antiparalele ciclice prezintă două aspecte: pe de o parte conduce la structuri simetrice stabile (ceea ce corespunde unor tendinţe naturale de manifestare a reactivităţii chimice), iar pe de altă parte apar şi structuri în cadrul cărora este vizibilă participarea a două sisteme de reacţie, a căror acţiune este foarte riguros corelată (fie în sensul că acţionează concomitent fie că acţionează secvenţial) [4].

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C D., „Tratat elementar de chimie organică", I, II, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968.
2. BODEA, C., „Biochimie vegetală", I, II, III, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1964.
3. LEHNINGER, A. L. „Biochimie", I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1987.
4. SASSON, A., „Biotehnologie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.

M.Z.

CHIMIE FIZICĂ

Cercetarea influenței factorilor geometrici asupra rezultatelor măsurării densității în vrac a poliamidei 6. Se descriu dispozitivele și modul de lucru la determinarea densității în vrac a poliamidei granulate. S-au cercetat trei fracțiuni de granulat: cu dimensiunile particulelor pînă la 1,7 mm, cu dimensiunile de la 1,7 mm în sus și independent de dimensiuni. Rezultatele experimentale au fost interpretate pe baza analizei dispersionale. S-a găsit că valoarea determinată a densității în vrac, D_v, depinde de volumul vasului în care se realizează măsurarea, dar începînd cu un volum de peste $5 \cdot 10^{-4} m^3$ valoarea D_v se stabilizează. Înălțimzea de cădere a granulelor, h, are o influență mai puțin însemnată asupra valorii D_v, ca și raportul înălțime:diametru pentru vasul utilizat. Cu toate acestea, pentru a obține rezultate reproductibile este necesară respectarea strictă a condițiilor în care se face determinarea.

SADLAK, J., Polimery, **33**, nr. 7–8, iul.–aug. 1988, p. 274–276.

T.A.

Condiția pornirii îmbibării cu lichid a prafurilor. Autorii au studiat îmbibarea unor prafuri de compoziții și granulometrii diferite cu soluții apoase de etanol. A fost determinată acea concentrație minimă de etanol, la care are loc îmbibarea cu lichid și s-a măsurat unghiul de contact al acestor soluții de etanol pe suprafețele compacte obținute din prafuri prin presare sau topire. S-a stabilit, că îmbibarea cu lichid pornește la concentrații de etanol foarte diferite depinzînd de compoziția prafului, dar în fiecare caz la unghiuri de contact de 50–60°, indiferent de compoziția și granulometria prafului. Aceste rezultate prezintă o destul de bună concordanță cu calculele teoretice efectuate admițînd un aranjament tetraedric al sferelor.

BÁN, S. și ROHRSETZER, S., Magy. Kém. Folyòirat, **94**, nr. 6–7, iun.–iul. 1988, p. 277–281.

A.W.

Relația dintre indici de legătură și coeficientul de repartiție. S-a verificat oportunitatea utilizării indicilor de legătură în vederea estimării coeficienților de repartiție a unei serii de acizi fenilacetic, parte din aceștia fiind sintetizați în acest scop. Indicii de legătură s-au calculat prin formula: $^1X = \Sigma (\delta : \delta_j)^{-0,5}$. Termenii sumei se referă la o singură legătură între atomii i și j prezenți în moleculă (exclusiv cea cu atomii de hidrogen). În cazul ^1X, valoarea lui δ pentru un singur atom este dată de numărul de atomi (exclusiv de hidrogen) legați la același atom; în cazul $^1X^v$, valoarea lui δ este dată de valența convențională a atomului (4 pentru carbon, 6 pentru oxigen) minus numărul de atomi de hidrogen la aceeași legătură. Sînt date valorile Rf, măsurate și cele Rm calculate pentru un singur acid. Valorile Rm sînt în legătură cu masă moleculară, cu indicele ^1X și indicele $^1X^v$ ai acizilor corespunzători. Se prezintă ecuația interpolară între indicele de corelație și structura cu un singur ciclul benzenic, în cazul respectivilor acizi.

GIANNANGELI, M., BAIOCCHI, M., Boll. Chim. Farm., **126**, nr. 4, apr. 1988, p. 76–79.

M.M.

Spectrele vibraționale de joasă frecvență ale clorofilelor *a* și *b* în soluție: efectele coordinației axiale. S-au urmărit spectrele în IR îndepărtat (500–100 cm^{-1}) ale clorofilei *a* în trei sisteme de solvenți (benzen-piridină, benzen-tetrahidrofuran și benzen-acetonă). Spectrele observate pot fi clasificate în trei tipuri corespunzînd stării de agregare, starea monomeră pentacoordinată și starea hexacoordinată. S-au studiat spectrele în IR îndepărtat ale speciilor substituite cu ^{15}N și ^{26}Mg și spectrele Raman de rezonanță polarizată ale clorofilei *a* și feofitinei *a* în regiunea de 500–100 cm^{-1}. Aceste rezultate experimentale arată că benzile caracteristice ale celor trei stări se datorează modurilor la care deformările macrociclului au contribuție majoră, iar vibrațiile în jurul atomului de Mg au o oarecare contribuție și că nici o bandă observată în spectrele Raman și în IR îndepărtat nu se poate atribui unui mod vibrațional asociat predominant cu atomul de Mg și atomii de coordinație. Comportarea spectrală a clorofilei *b* în sistemul benzen-piridină a fost similară celei a clorofilei *a*.

FUJIWARA, M., HAYASHI, H. și TASUMI, M., Croat. Chem. Acta, **61**, nr. 2, 30 sept. 1988, p. 435–446.

A.W.

Un nou oscilator format din permanganat-azotit-acid formic-metanol În ultimii ani s-a atribuit mare atenție oscilatoarelor în reacțiile chimice. Fenomenele care au loc într-un oscilator reflectă o comportare universală, departe de a fi un echilibru. Oscilatoarele sînt compuse de reactanți de reducere și de oxidare care includ atomi cu diverse stări de oxidare. Autorii au ales în acest scop o nouă reacție redox, în absență de halogen, care manifestă comportare oscilatoare într-un reactor-tanc cu agitare și curgere continuă. Ca reactanți de oxidare și de reducere au fost selectați permanganatul de potasiu și azotitul de potasiu, deoarece manganul și azotul au mai multe stări de oxidare. Adăugarea de acid formic și metanol s-a dovedit necesară pentru producerea de oscilații, deoarece fără ei oscilațiile sînt vagi și cu amplitudini mici. Sistemul azotit-permanganat este primul exemplu de oscilator bazat pe azot. El manifestă nu numai oscilații periodice complexe, ci și biritmicitate.

MORITA, M. M., IWAMOTO, K. și SENŌ, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**, nr. 10, oct. 1988, p. 3467–3470.

E.B.

Interacțiunea cărbunilor activi cu apa. La cărbunii activi, care sînt considerați hidrofobi, gradul de hidrofobicitate poate varia, respectiv poate fi influențat de natura materiilor prime și de condițiile de prepare. În articol sînt discutate cîteva aspecte cu privire la interacțiunea cărbunilor activi cu apa, pe cale chimică și termică, și metodele de investigare a adsorbției. Testările au fost efectuate pe cinci probe de cărbuni activi comerciali și zece probe de cărbuni activi obținuți prin oxidare, respectiv tratament termic, sub gaz inert, din cărbuni comerciali. S-a constatat că la interacțiunea cărbunilor activi cu apa, un rol preponderent revine grupelor funcționale acide, respectiv bazice, de la suprafață. Printr-o metodă de titrare simplificată față de metoda de titrare a lui Boehm a fost stabilită concentrația grupelor bazice, cît și cea a trei tipuri de grupe acide de la suprafață. Au fost estimate influența acestora asupra *p*H-ului unor suspensii de cărbune-apă, căldurii de imersiune a cărbunilor în apă și asupra adsorbției fenolului din soluții apoase. Se consideră că grupele acide interacționează mai intens cu apa decît cele bazice. Ca urmare, cărbunii activi acizi sînt mai puțin eficienți pentru adsorbția fenolului din apă decît cei bazici. La purificarea apelor reziduale cu cărbuni activi trebuie deci preferați cărbuni bazici respectiv neutri.

RADEKE, K. H., SEIDEL, A., SPITZER, P., JUNG, R., JANKOWSKA, H. și NEFFE, S., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 1, ian. 1989, p. 32–34.

E.B.

Compuși de trizinc-bis-(hexacianoferat(II)) de diverse metale alcaline ca substanțe active ale unor electrozi ion-selectivi. Autorii au studiat caracteristicile de funcționare ale unor electrozi ion-selectivi pe bază de cauciuc siliconic conținînd $K_2Zn_3[\overline{Fe}(CN)_6]_2 \cdot 8H_2O$, $Rb_2Zn_3[\overline{Fe}(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ și $Cs_2Zn_3[\overline{Fe}(CN)_6] \cdot 4H_2O$ ca substanță activă și anume: curba de calibrare, domeniul de funcționare și coeficenții de selectivitate în prezența unor ioni de metale alcaline. Structura acestor substanțe anorganice de tip schimbător de ion a fost determinată prin metoda difracției de raze X. Pe baza strutturii s-a făcut încercarea de a interpreta originea comporcării electrochimice a acestor compuși. A fost elaborat un nou electrod ion—selectiv de amoniu pe bază de $(NH_4)_2Zn_3[\overline{Fl}(CN)_6]_2$ ca substanță activă, în matrice de clorură de percorovinil. Electrodul funcționează într-un domeniu de concentrații de $2,0-1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 ioni de amoniu. Unii coeficienți de selectivitate ai electrodului au fost: $Li^+: 2,3 \cdot 10^{-2}$; $Na^+: 3,8 \cdot 10^{-2}$; $K^+: 3,5 \cdot 10^{-2}$; $Mg^{2+}: 2,2 \cdot 10^{-2}$; $Ca^{2+}; 1,6 \cdot 10^{-2}$. Domeniul optim de *p*H al electro-

dului la concentraţii mici de ioni de amoniu este $pH = 4,5-8,5$, dar la niveluri de concentraţii mai mari de ioni de amoniu, domeniul de *pH* se extinde de asemenea.

HODIASEV, N.B., VOLHIN V.V., KOLESOVA, S.A., KOREV O.A. KUNNEVA, E.N. şi GÁBOR-KLATSMÁNYI, P., Magy. Kém. Fòlyòirat, **94**, nr. 8, aug. 1988, p. 327–331.

A.W.

În secunde în loc de ore. Procesele chimice sînt de obicei sisteme cu reacţii simultane foarte complexe, care interacţionează între ele. Un program interactiv, uşor de mînuit, care rulează pe un calculator personal contribuie la furnizarea de informaţii privind mersul reacţiei şi la sugerarea unor soluţii posibile. Numeroase procese complexe sînt reacţii redox. Dacă datele termodinamice ale unei reacţii sau ale unui sistem redox nu sînt cunoscute, ele pot fi determinate într-un modul de program special, pentru care se folosesc relaţiile termodinamice fundamentale redate în articol. Se prezintă de asemenea baza algoritmului folosit pentru formularea reacţiilor redox din sistemele redox, pentru exprimarea legilor acţiunii maselor în spaţiul logaritmic de concentraţii şi pentru calculul constantelor de echilibru. Baza teoretică a stabilirii ecuaţiilor de bilanţ o constituie legea conservării masei. Soluţia sistemului nelinear de ecuaţii constînd din ecuaţiile legilor acţiunii maselor şi din ecuaţiile lineare ale ecuaţiilor de bilanţ se găseşte prin procedeul Newton n-dimensional şi prin invertirea matricei Jacobi. Utilizarea unui asemenea program este ilustrată prin exemple arătînd concentraţia critică a reactanţilor şi domeniul de temperatură pentru combustia gazelor de eşapament de la automobile şi reacţiile gazului de apă catalizate de cupru.

KREYSA, G., Chemische Industrie, nr. 10, oct. 1988, p. 76–82.

A.W.

Cinetica curăţirii suprafeţelor dure. S-au verificat posibilităţile valorificării ecuaţiei de viteză a reacţiilor de ordinul I propusă de unii autori la studiul cineticii procesului de curăţire a suprafeţelor dure. Materialul empiric s-a referit la dependenţa cantităţii de murdărie îndepărtată de timpul de curăţire. În cursul experienţelor, de pe plăcuţe de tablă s-a îndepărtat un amestec de grăsimi alimentare, utilizîndu-se în acest scop soluţii ale cinci compoziţii detergente, la diferite valori ale concentraţei şi temperaturii acestor soluţii. Rezultatele obţinute lasă să se presupună că procesul de curăţire studiat are loc în două etape, care decurg simultan, independent între ele, dar cu viteze diferite. Fiecare etapă poate fi reprezentată, dar numai cu o mare aproximaţie, printr-o diagramă semilogaritmică, care satisface ecuaţia de viteză a reacţiei de ordinul I. În această situaţie, s-a propus o altă ecuaţie, care aproximează mult mai exact mersul procesului cercetat.

FOREMSKA, E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114**(84), nr. 15, 22 sept. 1988, p. 627–632.

A.W.

Cu privire la scindarea reductivă a legăturii carbon–azot în nitroderivaţi alifatici cu hidrură de tributilstaniu. Grupele nitro alifatice pot fi înlocuite cu uşurinţă cu hidrogen, cu randamente bune, la tratarea cu hidrură de tributilstaniu (Bu_3SnH), în prezenţă de iniţiatori radicalici. Pentru asemenea reacţii, autorii au propus, într-o lucrare anterioară, două mecanisme de reacţie posibile, mecanismul A şi mecanismul B, diferenţa dintre aceste mecanisme fiind: după mecanismul A, se formează radicali alchil din radicalii anionici ai nitroderivaţilor, iar după mecanismul B, radicalii alchil rezultă din radicalii (tributilstaniloxi)nitrozil. În prezenta lucrare, autorii au studiat reacţia de denitrohidrogenare a unor nitroderivaţi alifatici cu Bu_3SnH, în prezenţă de iniţiatori radicalici. Măsurători RES şi electrochimice au dus la concluzia că scindarea reductivă a legăturii carbon–azot are loc după mecanismul B, adică prin scindarea β a radicalilor (tributilstaniloxi)nitrozil. Reactivităţile relative ale radicalilor cu staniu faţă de α-nitrocumene, α-nitroetilbenzeni şi α-nitropropiofenone dau bune corelaţii Hammett cu valori ρ pozitive, ceea ce a fost observat şi la reacţia dintre halogenuri de benzil şi radicali cu staniu. De aici se conclude că scindarea legăturii carbon-azot din radicalii (tributilstaniloxi)nitrozil, formaţi intermediari, reprezintă etapa determinantă de viteză pentru reacţia de denitrare.

KAMIMURA, A. şi ONO, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 10, oct. 1988, p. 3 629–3 635.

E.B.

Studii OM cu privire la mecanismul de fragmentare a cationilor radicalilor de etan şi propan. Procesele de descompunere a cationilor unor radicali este strîns legată de structura electronică a moleculelor. Cînd moleculele au o legătură dublă sau un heteroatom atunci se poate observa un spectru de masă caracteristic. În cazul moleculelor saturate, însă, există puţine studii, deoarece au fost observate diferite tipuri de ioni rezultaţi prin fragmentare. Autorii au studiat mecanismele de descompunere pentru specii ionizate de etan şi propan, în regiunea de energie joasă, folosind în acest scop metoda orbitalilor moleculari. Calculele efectuate au arătat că procesele de fragmentare sînt mult mai complexe decît simple scindări de legături C–C şi C–H. Mecanismele de fragmentare a moleculelor saturate în domeniul de energie joasă pot fi următoarele: 1. eliminarea de hidrogen sau radical alchil (R.); 2. eliminarea 1,2-HR; 3. eliminarea 1,1-HR, unde R=H sau CH_3. Mecanismul 1 este un proces simplu de scindare de legătură. Mecanismul 2 are loc cu o mică barieră de energie. Deşi reacţia inversă de tip 2+2 nu poate avea loc din punct de vedere simetric într-un sistem neutru, bariera de energie este mult redusă la eliminarea de HR de la un cation radicalic. Se consideră că eliminarea 1,2-HR, este completată cu o simplă scindare a legăturii C–R, deoarece energia stării staţionare la mecanismul 2 este foarte apropiată de energia produsului obţinut prin mecanismul 1. Calculele au arătat că s-ar putea produce un cation de radical de carbenă la eliminarea 1,1–HR în regiunea de energie joasă. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu cele experimentale.

OSAMURA, Y., TAKEUCHI, T. şi NISHIMOTO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 10, oct. 1988, p. 3 387–3 391.

E.B.

Reacţii în stare solidă în catalizatori şi componente de catalizatori. XVI. Cu privire la reactivarea unor catalizatori de Pt–Ir/Al_2O_3 în prezenţă de clor sau tetraclorură de carbon. Sub acţiunea unor influenţe fizice şi chimice, catalizatorii de tip metal/suport, aplicaţi în procese de reformare, cum este sistemul Pt-Ir/Al_2O_3, pot suferi dăunări reversibile sau ireversibile ale funcţiilor catalitice determinante pentru activitate şi selectivitate. Acestea pot fi restabilite în mare măsură prin combinarea unor tratamente succesive oxidante şi reducătoare, în condiţii definite. În articol sînt prezentate cercetările cu privire la redispersarea platinei şi iridiului în catalizatori-model ai sistemului Pt-Ir/Al_2O_3 la acţiunea clorului, respectiv a tetraclorurii de carbon, în curent de gaz anaerob, respectiv cu conţinut de oxigen. Pe lîngă catalizatorii bimetalici ai sistemului Pt-Ir/Al_2O_3, au fost investigaţi şi catalizatorii monometal/suport respectivi, în vederea interpretării detaliate a comportării platinei şi iridiului. S-a constatat că pentru reactivarea catalizatorilor bimetalici foarte eficiente sînt amestecurile $Cl_2–O_2$, respectiv $CCl_4–O_2$. Starea de oxidare a metalelor necesară reactivării (Pt^{4+}, Ir^{4+}) poate fi realizată printr-un proces într-o singură etapă ($Cl_2–O_2$), precum şi printr-un proces în două etape (Cl_2; O_2). Măsura în care are loc redispersarea este puternic influenţată de conţinutul de iridiu din catalizator. Tratamentul cu $Cl_2–O_2$ ca şi cel cu $CCl_4–O_2$ conduce la aceleaşi rezultate în ceea ce priveşte redispersarea (la probe sărace în iridiu), cît şi creşterea cristalitelor (la probe bogate în iridiu) de componente metalice. Pentru stabilirea condiţiilor optime de reactivare a catalizatorilor Pt–Ir/Al_2O_3 au fost variate temperatura, concentraţia de clor, respectiv de CCl_4, şi presiunea parţială de oxigen în curentul de gaze.

BIRKE, P., BOHM, D. şi ENGELS, S., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 1, ian. 1989, p. 29–32.

E.B.

Folosirea catalizatorului uzat de vanadiu de la procesul de oxidare a SO_2 la fabricarea de catalizator proaspăt. S-au caracterizat prin analiză chimică şi fotografierea microscopică a suprafeţelor, două tipuri de catalizatori de vanadiu uzaţi după folosire timp de mai mulţi ani în fabricarea acidului sulfuric. S-a constatat că materialele studiate au pierdut circa 40% din conţinutul iniţial de vanadiu şi 30% din cel de potasiu, fără o modificare esenţială a conţinutului de Na, Mg, Ca şi Al. Nu s-a mărit conţinutul de Fe şi nu a apărut As. Au crescut în mod evident dimensiunile particulelor şi în unele cazuri a scăzut suprafaţa specifică. Pe baza acestor date, în special a celor referitoare la absenţa As şi menţinerea sau chiar micşorarea conţinutului de Fe, s-a ajuns la concluzia că masele catalitice uzate pot fi recuperate în întregime pentru prepararea de catalizatori proaspeţi. Din experimentările efectuate a rezultat că modul optim de prelucrare a catalizatorilor uzaţi constă din măcinarea acestora la o granulaţie de sub 0,09 mm, amestecarea cu pulberi de K_2SO_4, V_2O_5 şi silice sintetică astfel ca în masă să se realizeze un conţinut de V_2O_5 de 5,5% în greutate, un raport molar K/V de 4,5, iar ponderea catalizatorului uzat să fie de 45%, în continuare efectuîndu-se operaţiile uzuale de preparare a catalizatorilor.

STARCZEWSKI. M., OLBROT, H. şi SOKOLOWSKA, T., Przem. Chem., **67**, nr. 9, sept. 1988, p. 410–413.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Reactor integral sub presiune de laborator pentru cercetarea unor reacţii de transformare a hidrocarburilor catalizate eterogen. Reactoarele integrale se caracterizează prin mînuirea lor simplă. Ele permit lămurirea unor probleme ca: testarea probelor de catalizator în condiţii apropiate de practică, găsirea valorilor optime pentru unele caracteristici (temperatură, presiune încărcare etc.), dezvoltarea unor concepţii modelare pentru procese desfăşurate cu scopul trecerii la o scară superioară. Asemenea aplicaţii sînt însă laborioase, din cauza cineticii reacţiilor desfăşurate, mai ales că condiţiile hidrodinamice nu pot fi totdeauna stabilite, în mod cert. În schimb, în comparaţie cu reactoarele obişnuite continue, este mai mică sensibilitatea cu care acţionează erorile analitice asupra determinării constantelor de viteză de reacţie. În articol este prezentat un reactor integral sub presiune de laborator cuplat cu un cromatograf capilar pentru gaze. Activarea catalizatorului are loc în reactor, cu dirijarea automată a temperaturii şi fluxurilor de gaze. Aparatura este prevăzută cu sisteme de dozare pentru hidrocarburi şi hidrogen. S-au folosit hidrocarburi lichide cu limita de fierbere de circa 400 K. Parametrii tehnici ai instalaţiei experimentale: temperatura – 320–870 K; presiunea – 0,1–2,5 MPa; debitul de lichid – 2–25 ml/h; debitul de hidrogen – 0,1–50 l/h. În condiţiile de analiză indicate au putut fi stabilite calitativ şi cantitativ toate hidrocarburile existente în produsul de reacţie. Eroarea relativă la determinarea concentraţiilor a fost în domeniul 0,–3% în raport cu componentele individuale, erorile mai mari apărînd la picurile mai mici. Prezentatul concept al unui reactor sub presiune pentru laborator cu cuplarea on-line a unui cromatograf capilar pentru gaze reprezintă o posibilitate bună pentru investigarea unor reacţii de transformare de hidrocarburi la temperaturi şi presiuni mai mari.

MÖSCH, A., MEUSIGER, J. şi STEINBERG K.–H., Chem. Tech. (Leipzig) **41**, nr. 1, ian. 1989, p. 17–18.

E.B.

Utilizarea ICP—AES la determinarea elementelor în urme în industria prelucrătoare de uleiuri şi grăsimi. Determinarea substanţelor în domeniul urmelor a cîştigat în importanţă în ultimii ani şi în industria prelucrătoare de uleiuri şi grăsimi. O metodă analitică cu o mare capacitate de prelucrare de probe cît şi cu posibilitatea determinării simultane a mai multor elemente este spectroscopia de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP–AES). Prin această metodă devine posibilă determinarea directă a elementelor în urme, în uleiuri, grăsimi şi acizi graşi, după dizolvarea lor în solvenţi organici. Limitele de detecţie atinse sînt în general sub 1 mg/kg. Domeniul de măsurare lineară este 10^3–10^5 peste limita de detecţie. Abaterile standard relative sînt de circa 1–3%, iar la unele elemente de sub 1%. Prin extracţia metalelor din probă cu acid azotic, se realizează o îmbunătăţire a limitelor de detecţie. Determinarea directă a fosforului şi sulfului în uleiuri prin ICP–AES este de asemenea posibilă.

von PIECHOWSKI, K. şi MASSOP, K., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 8, aug. 1988, p. 315–319.

A.W.

Studiul radiospectroscopic al răşinilor pentru producţia de fibre carbon. Uleiul de piroliză şi gudronul – materii prime pentru obţinerea fibrelor carbon, folosite în combinaţie cu materiale plastice – au fost studiate prin interpretarea spectrelor RMN de înaltă rezoluţie, ale nucleelor ^1H şi ^{13}C. În lucrare sînt redate aceste spectre ca şi spectrele de rezonanţă de spin electronic. Gudronul studiat a fost obţinut prin distilarea în vid a uleiului de piroliză de provenienţă petrolieră. Se face o încercare de interpretare a structurii materialelor studiate pe baza datelor spectrale obţinute. Astfel, se presupune că uleiul de piroliză se compune mai ales din combinaţii fenolice cu diferiţi substituenţi.

RAKOS, M. şi HRONSKY, V., Plasty a Kaucuk, **25**, nr. 10, oct. 1988, p. 298–302.

T.A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Arsenatofosfatul de antimoniu(V), un cationit stabil termic: adsorbţia selectivă a ionilor unor metale alcalino-pămîntoase şi unor metale tranziţionale pe coloana lui. Se descriu sinteza, caracterizarea şi aplicaţiile pe coloană a fazei termic stabile a unui nou schimbător de ioni anorganic, anume arsenatofosfatul de antimoniu(V). Sinteza a fost efectuată prin amestecarea unor soluţii 0,05 M de pentaclorură de antimoniu, hidrogenarsenat disodic şi ortofosfat trisodic, cel mai adecvat raport al volumelor dovedindu-se a fi 3:1:1. Compusul sintetizat se caracterizează printr-o extraordinară stabilitate termică: îşi menţine capacitatea de schimb ionic (2,2 mval/g uscat) pînă la 200°C, după care urmează o pierdere lentă, menţinîndu-se 60% din capacitate la 400°C, 18,2% la 60°C şi 0,0% la 800°C. Pe baza analizelor chimice şi a altor caracteristici, s-a propus pentru acest schimbător de ioni formula $(Sb_2O_5)_3 \cdot (H_3AsO_4) \cdot (H_3PO_4)_5 \cdot nH_2O$. Compusul manifestă selectivitate maximă pentru Cu(II), Cd(II), Mg(II) şi Zn(II) şi selectivitate minimă pentru Hg(II), Ni(II) şi Fe(III). Pe baza observaţiilor făcute au fost realizate cu succes următoarele separări: Hg(II)–Mg(II), Hg(II)–Zn(II), Fe(III)–Mn(II), Fe(III)–Zn(II), Fe(III)–Cu(II), Fe(III)–Mg(II), Fe(III)–Ca(II) şi Fe(III)–Ba(II).

VARSHNEY ?K. G., KHAN, A. A. şi KHAN, A. R., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 10, oct. 1988, p. 3 693–3 697.

E.B.

Complecşi de cobalt(III) conţinînd un acid aldonic. Este prezentată prima izolare cu succes a unor complecşi de Co(III) cu acid D-gluconic şi L-manonic. Complecşii sînt de tip $[Co(aldonato)\ (en)_2]^+$, unde en = etilendiamină şi aldonato = anionul diacid al acidului aldonic. Ei au fost obţinuţi prin reacţia dintre lactonele acizilor aldonici respectivi şi *rac*-$[Co(CO_3)\ (en)_2]^+$. Din fiecare dintre complecşi au fost separaţi doi diastereoizomer, Δ şi Λ, cu ajutorul cromatografiei prin schimb ionic. Aceşti complecşi au fost caracterizaţi după spectrele ^1H şi ^{13}C RMN, spectrele de absorbţie în VIZ-UV şi spectrele de dicroism circular. Pe baza rezultatelor obţinute se consideră că liganzii aldonato coordinează la cobalt la două puncte: prin atomul de carbon carboxilat şi prin atomul de oxigen hidroxilic deprotonat la C(2), formînd un inel chelatic din cinci membri, care este cea mai favorabilă coordinaţie a liganzilor aldonato. S-a observat o oarecare stereoselectivitate între diastereoizomerii Δ şi Λ, dar ea este relativ mică. Protonii α ai chelaţilor aldonato sînt remarcabil de inactivi în soluţie alcalină în comparaţie cu complecşii $[Co(amino\text{-}acidato)\ (en)_2]^{2+}$.

TSUBOMURA, T., YANO, S. şi YOSHIKAWA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**, nr. 10, oct. 1988, p. 3 497–3 501.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Reactanţi ariliminodimagnezieni. XIV. Reacţiile cu nitrobenzeni avînd substituenţi electronegativi în poziţia *orto*. Influenţele condiţiilor de reacţie asupra condensării, transpoziţiei şi substituţiei. Ariliminodimagneziul, $ArN(MgBr)_2$, aril-IDMg, derivat din anilină şi EtMgBr, se condensează cu nitrobenzeni *m*- şi *p*-substituiţi formînd izomeri ONN şi NNO ai azobenzenilor asimetrici, care, cu un exces de IDMg, suferă dezoxigenare trecînd în azobenzenii asimetrici corespunzători. Moleculele de IDMg pot fi dimerizate oxidativ, prin transferul unui singur electron, formînd azobenzeni simetrici. La reacţiile între IDMg şi nitrobenzeni substituiţi în poziţia *orto* (*o*-MeO- sau *o*-halogen) rezultă produse de alt tip şi cu alte randamente decît în cazul substraturilor substituite în poziţia *meta* sau *para*. Au loc condensări (cu formare de azoxi- şi azobenzeni asimetrici), transpoziţii ale substituentului din poziţia *orto* şi substituţii nucleare. Tipul substituentului şi condiţiile de reacţie influenţează considerabil desfăşurarea reacţiei şi randamentele în produse. Astfel, *o*-MeO şi *o*-F favorizează transpoziţia, pe cînd *o*-Cl, *o*-Br şi *o*-I favorizează substituţia; un exces mic de reactant şi o concentraţie mică favorizează transpoziţia şi/sau substituţia, pe cînd un exces mare de reactant şi o concentraţie mare favorizează condensarea. Sînt discutate mecanismele reacţiilor.

OKUBO, M., INATOMI, Y., TANIGUCHI, N. şi IMAMURA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 10, oct. 1988, p. 3581–3585.

E.B.

Reacţii termice de transfer de hidrogen şi de fragmentare a hidrofenantrenului. La temperatura apropiată de cea adoptată curent la lichefierea cărbunilor (400°C), schimbul de hidrogen între fenantren şi derivaţii parţial hidrogenaţi (dihidrotetrahidro-, octohidrofenantren) este însoţit de fragmentarea cu formarea a patru compuşi biciclici: butil-, etil-, metilnaftalină şi naftalină. Ambele procese decurg după mecanismul periciclic, potrivit teoriei lui Woodward şi Hoffmann asupra conservării simetriei orbitalilor în reacţiile termice, favorizate steric. Formarea ultimilor trei compuşi diaromatici poate fi interpretată ca rezultatul transferului de hidrogen printr-un mecanism combinat periciclic–radicalic.

NUZZI, M., Riv. dei Comb., **42**, nr. 11, noiem. 1988, p. 306–316.

T.S.

Influenţa temperaturii asupra compoziţiei de faze a poliamidei 6 şi politrioxanului. Probe injectate de poliamida 6 (Tarnamid T-27) şi politrioxan (Tarnoform 300 – copolimerul trioxanului cu o cantitate mică de dioxolan) de producţie R.P.P., au fost investigate cu ajutorul analizei cu raze X la temperatură ridicată. S-a demonstrat că faza cristalină a poliamidei 6 se găseşte în două forme morfologice α şi γ. Cea dintîi are ponderea maximă la temperatura camerei, iar cu creşterea temperaturii creşte conţinutul fazei γ în detrimentul fazei α şi a fazei amorfe, pînă la o valoare maximă, care se atinge la 210–220°C. La ridicarea temperaturii de la 20 la 150°C are loc o oarecare reducere a ponderii fazei amorfe de poliamida 6, în intervalul 150–230° conţinutul acesteia rămîne practic constant, iar la ridicarea în continuare a temperaturii conţinutul fazei amorfe creşte rapid, astfel încît la 250°C polimerul constă numai din aceasta. La politrioxan s-a observat o singură fază cristalină, cu cristale în sistem hexagonal. La temperatura camerei, ponderea acesteia este de circa 65% şi scade treptat cu creşterea temperaturii, dispărînd complet la 190°C. S-au calculat valorile coeficienţilor de regresie din polinoame de gradul 3, care descriu conţinutul relativ de fază cristalină şi amorfă în cele două materiale cercetate, în funcţie de temperatură.

KOSZKUL, J., Polimery, **33**, nr. 7–8, iul.–aug. 1988, p. 264–266.

T.A.

Hidrogenearea catalitică a dehidrolinaloolului şi citralului. Articolul reprezintă o trecere în revistă a hidrogenărilor catalitice în seria compuşilor terpenici, în special a hidrogenării dehidrolinaloolului la linalool şi a hidrogenării citralului la citronelal, un amestec de geraniol-nerol, citronelol şi la produse cu un grad mai înalt de saturare. Reacţiile sînt folosite la producerea de vitamine A şi E şi a compuşilor odorizanţi.

ČERVENÝ, L. şi RŮŽIČKA, V., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114**(61), nr. 15, 22 sept. 1988, p. 605–609.

A.W.

Derivaţi de tiouracil. Proprietăţi spectrale şi antimicotice. Avînd în vedere că o serie de derivaţi de tiouracil: 5,6-diamino-2,3-dihidro-2-tioxo-4(1H)-pirimidinonă ca şi derivaţii acesteia metilaţi la sulf şi/sau substituiţi la poziţia 5 cu jumătăţi de acid benzensulfonic, posedă un grad de activitate antimicotică faţă de tulpini variate de *Candida albicans* şi *Candida tropicalis* s-a încercat să se obţină noi compuşi biologic activi. Astfel, prin alchilarea derivaţilor de tiouracil mai sus menţionaţi s-au obţinut compuşi necunoscuţi. În vederea precizării structurii derivaţilor alchilici obţinuţi şi relaţiei dintre aceasta şi activitatea biologică s-au efectuat modificări prin diferite alchilări la sulf şi/sau la azotul ciclic şi substituţii în poziţia 5. Pentru elucidarea proprietăţilor fizico-chimice ale derivaţilor alchilici ai 6-amino-2,3-dihidro-2-tioxo-4(1H) pirimidinonei care serveşte la lămurirea structurii derivaţilor alchilici ca şi la precizarea relaţiei dintre structură şi activitatea biologică şi a structurii tautomerice a derivaţilor 5-substituiţi – s-au preparat un număr reprezentativ de mono- şi dimetilderivaţi substituiţi în poziţia 5 cu un donor de electron (NH_2) sau grupări atrăgătoare de electroni (NO, Br). Compuşii obţinuţi prezintă spectre în IR caracteristice: cei nesubstituiţi la atomii de azot ai ciclului au spectru caracteristic unei serii mari de one, în timp ce derivaţii metilaţi la atomii de azot prezintă un spectru complet diferit. Structurile *p*-chinoide par să fie mai active decît onele *o*-chinoide.

PECORARI, P., MELEGANI, M., RINALDI, M., COSTI, M. P., PROVVISIONATO, A., Boll. Chim. Farm., **126**, nr. 4, apr. 1988, p. 71–75.

M.M.

O nouă muramil-dipeptidă, Muroctasin. Muroctasin, N^2 (N-acetil-muramoil)-L-alanil-D-izoglutaminil-N^6-stearoil-L-lizină, abreviat ca MDP-Lys (L18) în care acidul stearic este combinat cu porţiunea carboxilică a D-izoglutaminei a MDP via L-lizină (Lys)-a fost selectat ca un nou compus imunomodulator cu o mai mare activitate de protecţie dar cu o redusă pirogenitate în comportare cu alţi derivaţi MDP. Structura sa chimică a fost confirmată prin analize în UV, IR spectre RMN şi spectroscopie de masă, formula stabilită fiind $C_{43}\ H_{78}\ N_{6013} + 2\%\ H_2O$. Proprietăţile fizico-chimice ale MDP-Lys(L18) s-au investigat prin analiză termică, analiză cu raze X şi măsurarea constantei de ionizare, cromatografie în fază lichidă de mare performanţă şi cromatografic în strat subţire. Dintre proprietăţile fizico-chimice s-au analizat: solubilitate (conform celei de a 10-a ediţii a farmacopeei japoneze), constatîndu-se că produsul este uşor solubil în dimetilformamidă şi insolubil în apă, cloroform, acetonă acetonitril; rotaţia optică (rotaţia specifică $[\alpha]^{20}\ D = 24,9$ (C = 1%, CH_3OH)-valoare datorată prezenţei de atomi de carbon asimetrici de aminozaharidă, precum şi grupărilor lactil, alanil, glutamil şi lizil; constanta de disociere (pK_a), care are valoarea 5,70 ± 0,05; higroscopicitatea, care a pus în evidenţă că MDP-Lys (L18) este higroscopică; din analiza termodiferenţială şi analiza α-termogravimetrică a reieşit că scăderea greutăţii începe la aproximativ 35°C, cu o reacţie endotermă, picul endotermic la 173°C demonstrînd degradarea compusului MDP-Lys (L18). Analiza cu raze X, a indicat că MDP-Lys (L18) este amorf. Cromatografie în strat subţire a pus în evidenţă o singură pată.

MOROI, R., YAMAZAKI, K., HIROTA, T., WATANABE, S., KATAOKA, K. şi ICHINOSE, M., Arzneim. Forsch. / Drug Res., **38**, nr. 7a, iul. 1988, p. 953–959.

M.M.

Studii de stabilitate a produsului Muroctasin şi obţinerea produşilor de degradare a acestuia în condiţii extreme. Descompunerea produsului Muroctasin, o muramoil-dipeptidă, N^2-[(N-acetilmuramoil)-L-alanil-D-izoglutaminil]-N^6-stearoil-L-lizină, MDP-Lys (L18), în condiţii extreme a fost investigată: 1) prin încălzire într-o soluţie apoasă sub reflux, timp de

patru ore, obţinîndu-se produsele D-1, D-2, D-3 şi D-4; reacţia MDP-Lys (L18), cu NaOH 0,1N, la temperatura camerei, timp de 5h, dînd D1, şi cu HCl 1N, sub reflux timp de o oră obţinîndu-se D-4. Descompunerea a fost testată în condiţii acide, neutre, alcaline, lumină şi căldură. În condiţii acide, nu s-a constatat nici o degradare a compusului; în condiţii neutre 30% din probe au fost descompuse observîndu-se trei pete la valorile Rf de 0,37, 0,43 şi 0,48 — corespunzînd la D-1, D-2 şi respectiv, D-3; în condiţii alcaline MDP-Lys (L18) a fost nestabil în NaOH 0,1 N şi 1N, principala pată observîndu-se la valoarea Rf de 0,37-corespunzător lui D-1; produsul a fost stabil la lumină şi încălzire. În privinţa structurii dintre produsele de degradare D1 (N^2-(2-hidroxipropionil-alanil-izoglutaminil) -N-stearoil-lizină) s-a format prin ruperea legăturii eterice a aminozaharului; D_2 (N^2(3-(3-(3,6-dioxo-5 metilpiperazin-2-il)etilcarbonil-N^6-stearoil lizină), se presupune că s-a format în mai multe etape, prima constînd în ruperea legăturii, amidice dintre grupările lactil şi alanil, cu formarea de acid carboxilic şi o parte de glutamil, după care acidul carboxilic şi gruparea amino a părţii alanil s-a deshidratat pentru a da derivaţii produselor D_2 şi D-3 (3-acetilamino-5-(1,2-dihidroxietil)furan. Conţinutul de MDP-Lys (L18) a fost neschimbat faţă de valorile iniţiale, timp de 18 luni.

MOROI, R., YAMAZAKI, K., HIROTI, T, WATANABE, S., OKI, M., TORIYAMA, M., ICHINOHE, A. şi KATAOKA, K., Arzneim, Forsch./ Drugs. Res., 38, nr. 7a, iul. 1988, p. 959–968.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Formarea şi coalescenţa unor bule şi picături. Formarea şi coalecenţa unor particule fluide sînt premise esenţiale pentru procese de schimb tehnice şi pentru calcularea acestora, pentru ambele existînd o multitudine de realizări tehnice, care pot fi luate în consideraţie în funcţie de sistemul de substanţe şi de conducere a procesului. Articolul se referă la dispersarea de gaze şi lichide în cîmpul gravitaţional şi cel centrifugal pe orificii individuale şi pe plăci perforate în cazul unor lichide cu viscozităţi diferite. De asemenea sînt tratate aspecte legate de separarea mecanică a spumelor şi de coalescenţa picăturilor pe plăci inclinate. Rezultatele conţinute la cercetările efectuate în cadrul domeniului de cercetări speciale (Sonder forschungbereich 153) la Politehnica din München (R.F.G.), precum şi posibilităţile stabilite acolo pentru calcularea formării şi coalescenţei unor particule fluide au fost comparate cu indicaţiile din literatură.

BLASS, E., Chem.–Ing.–Tech., 60, nr. 12, dec. 1988, p. 935–946.

E.B.,

Mărunţirea deşeurilor de materiale plastice armate cu sticlă. Pe baza lucrărilor experimentale s-a constatat că mărunţirea deşeurilor de materiale plastice armate cu sticlă, prin trecerea acestora printre două valţuri în rotaţie, reprezintă o metodă rapidă, simplă şi ieftină de valorificare a acestora. Gradul de mărunţire poate fi reglat prin construcţia şi parametrii de funcţionare a valţurilor. În caz de nevoie, materialul mărunţit poate fi măcinat în continuare într-o moară corespunzătoare cu obţinerea produselor sub formă de pulberi. Deşeurile astfel prelucrate pot fi utilizate ca material de umplutură pentru răşinile folosite la obţinerea materialelor laminate, realizîndu-se reducerea consumului acestor răşini cu pînă la 5%, fără ca proprietăţile mecanice ale produselor să fie afectate.

CZAJLIK, M., BOGNAR, J., BENKO, J., ENGLER, T. şi HEDVIG, J. Plasty a Kaucuk, 25, nr. 10, oct. 1988, p. 306–310.

T.A.

Suspendarea în agitatoare — Compararea diferitelor relaţii de calculare. Suspendarea în agitatoare a fost intens cercetată în ultimii ani, stabilindu-se diverse relaţii cu privire la determinarea numărului de rotaţii necesar unei suspendări complete. Aceste relaţii au condus, însă, în majoritatea cazurilor, la rezultate diferite. În plus, s-au ivit probleme atunci cînd s-a urmărit trecerea la o scară superioară a instalaţiei (scaling-up). Autorii au încercat să facă o comparaţie între asemenea relaţii de calcul, ţinînd seamă atît de parametrii materiali cît şi de cei geometrici ai agitatorului. Ei au ajuns la concluziile: 1. Relaţiile stabilite teoretic de Davies şi Herndl, bazate pe un model fizic, dar nefundamentate prin valori măsurate, conduc de regulă la rezultate nerealiste. 2. Cercetările experimentale arată, în domeniul măsurat, o concordanţă satisfăcătoare atunci cînd se ţine seamă de diferite criterii. Prin aceasta, şi ţinînd seamă de condiţiile limită respective, este posibilă calcularea turaţiilor la agitatoare cu diametrul pînă la circa 1 m. 3. Problema regulei de trecere la o scară superioară rămîne deschisă. Dacă diferitele relaţii pentru dimensionarea agitatoarelor sînt extrapolate peste domeniul stabilit experimental, se ajunge la rezultate care diferă cu factorul zece sau mai mare. Pentru a se putea ajunge la o finalizare judicioasă a acestei problematici trebuie încă două etape: îmbunătăţirea înţelegerii procesului de suspendare, ceea ce necesită rezultate fizice în plus; date experimentale cu privire la agitatoare similare din punct de vedere geometric şi cu dimensiuni pînă la cele industriale, pentru ca pe această bază să se poată stabili funcţia pentru trecerea la scară superioară.

KRAUME, M. şi ZEHNER, P., Chem.–Ing.–Tech., 60, nr. 11, noiem. 1988, p. 822–829.

E.B.

Macro- şi microamestecarea în cazane cu agitare. Macro- şi microamestecarea în cazane cu amestecare necesită durate foarte diferite, funcţie de raportul de amestecare a componentelor, mărimea cazanului, forma dispozitivelor de amestecare, poziţia alimentării etc. Pe baza unor principii teoretice sigure, autorii au căutat să stabilească o relaţie între durata microamestecării şi puterea specifică, vîscozitatea, numărul lui Schmidt şi gradul de segregare. Din compararea duratelor de microamestecare, stabilite teoretic, cu cele indicate în literatură pentru macroamestecare rezultă că pentru recipiente cu diametru mic, durata pentru microamestecare este etapa determinantă de viteză, spre deosebire de cazul recipientelor industriale cu diametru mare, unde durata de macroamestecare turbulentă este determinantă. Pe baza unor rezultate experimentale referitoare la repartiţia vitezei turbulente în diferite cazane cu agitare au fost stabilite, pentru numerele lui Schmidt mari, duratele de microamestecare pentru diverse geometrii ale agitatoarelor şi organelor de agitare, cît şi pentru diferite poziţii locale ale alimentării. Valorile indicate pentru duratele de amestecare turbulentă sînt valabile, însă, numai pentru condiţii de amestecare optime din punct de vedere geometric. Studiul efectuat a condus la o serie de concluzii. 1. La curgerea turbulentă cu numărul lui Reynolds, $Re > Lo^4$, durate de macroamestecare sînt totdeauna mai mari decît cele pentru microamestecare; un lichid macroamestecat este totdeauna şi microamestecat. Se recomandă agitatoare cu un mare raport al diametrelor şi un parametru mare al fluxului volumar. 2. La curgerea laminară, cu $Re < 10$ macrocurgerea depinde numai de vîscozitate şi de puterea specifică medie; ea este practic egală cu durata de microamestecare. 3. La durate mici de microamestecare, în cazul unor reacţii chimice consecutive, rapide, se recomandă ca adăugarea eductelor să se efectueze în domeniul unor puteri specifice mari, deci în domeniul de ieşire la agitatoare cu turaţii mari şi cu un raport de diametre mic.

GEISLER, R., MERSMANN, A. şi VOIT, H., Chem.–Ing.–Tech., 60, nr. 12, dec. 1988, p. 947–955.

E.B.

Dezvoltarea şi aplicarea unor extractoare cu disc rotativ în industria chimică. Extractoarele cu disc rotativ sînt folosite pe scară largă pentru extracţii lichid–lichid şi, în măsură mai redusă, pentru extracţii solid–lichid. În articol se prezintă configuraţia şi dezvoltarea extractorului cu disc rotativ construit la VEB Chemieanlagenbau-kombinat Leipzig-Grimma (R.D.G.). Acest extractor este alcătuit în esenţă din: un spaţiu de contactare în care se roteşte, între inelele statorului, un rotor, format din arbore şi discurile rotorului, şi în care sînt introduse alimentările de lichide; un spaţiu de depunere superior şi unul inferior cu ieşirile pentru lichide, care este separat de spaţiul de contactare prin talere de sepa-

rare speciale; dispozitivul de antrenare şi lagărul pentru arborele rotorului. Aparatul se caracterizează printr-o construcţie simplă şi variabilă, este uşor de mînuit şi poate fi folosit pentru majoritatea extracţiilor aplicate în industria chimică. Puterea extractoarelor cu disc rotativ poate fi îmbunătăţită prin diverse mijloace: introducerea unor inele de stator sudate, introducerea unor discuri rotative parţial perforate, introducerea unor discuri rotative depuse pe un material structurat, introducerea unor talere-butuc ca elemente de separare între spaţiul de depunere şi cel de contactare, introducerea unor umpluturi ca auxiliare de separare în spaţiul de depunere a extractorului. O parte din aceste îmbunătăţiri au fost incluse în programul finalizat; ele şi-au dovedit eficienţa în practică. Ca alte tendinţe de dezvoltare se conturează: folosirea unor table speciale, rezistente la coroziune, căptuşeli din cauciuc sau materiale plastice, unele modificaţii constructive pentru efectuarea de extracţii solid–lichid etc.

BAHR, A., SCHMIDT, H. şi HOPPE, K., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 1, ian. 1989, p. 18–22.

E.B.

Modelarea unui reactor cu pat fluidizat pentru obţinerea anhidridei ftalice. Oxidarea catalitică a naftalinei la anhidridă ftalică este un proces puternic exoterm. Supraîncălzirile locale pot cauza o scădere a selectivităţii ca urmare a creşterii vitezei unor reacţii secundare, care pot conduce pînă la arderi. Ca urmare, conducerea procesului într-un reactor cu pat fluidizat pare a fi judicioasă întrucît aplicarea unui asemenea reactor face posibilă o echilibrare a temperaturilor în stratul de catalizator şi uşurează îndepărtarea căldurii. În articol este prezentat un model matematic al unui reactor cu pat fluidizat politrop. Pentru descrierea stratului de catalizator a fost folosit modelul în trei faze al stratului Kunii-Levenspiel. A fost stabilită bucla de histerezis a stărilor staţionare şi a fost efectuată o analiză a multitudinii acestor stări. Datorită simulării digitale efectuate, au fost determinate profilele de temperatură şi de conversie în fazele de bule, urme, nori şi emulsie, în timpul funcţionării reactorului, cît şi selectivitatea procesului şi mărimea conversiei în condiţi diferite de lucru.

TABIŚ, B. şi TAL-FIGIEL, B., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 1, ian. 1989, p. 14–16.

E.B.

COROZIUNE

Tipurile de coroziune fisurantă şi însemnătatea lor pentru funcţionabilitatea unor componente din instalaţii chimice. Sub anumite solicitări chimice şi mecanice, aproape toate materialele metalice pot coroda formînd fisuri. După mecanismul desfăşurării stricăciunii se deosebesc procese de coroziune fisurantă cauzată de tensiuni şi procese de coroziune fisurantă cauzată de oscilaţii. O formă specială de coroziune fisurantă cauzată de tensiuni este formarea de fisuri indusă de hidrogen, la care hidrogenul atomic absorbit în metal, împreună cu solicitarea mecanică, cauzează fisuri. În general, la coroziunea fisurantă cauzată de tensiuni există o interacţiune între atacul local al coroziunii şi tensiunii de întindere cvazistatice (tensiuni proprii şi/sau cauzate de o sarcină), pe cînd la coroziunea fisurantă cauzată de oscilaţii, există o combinare între coroziune şi nişte solicitări mecanice care îşi schimbă poziţia. În articol se discută pe larg ambele sisteme de coroziune fisurantă. Astfel, la coroziunea fisurantă cauzată de tensiuni, se arată mecanismul coroziunii, cunoştinţele actuale cu privire la agenţii agresivi, însemnătatea solicitării mecanice la acest tip de coroziune, însemnătatea acestui tip de coroziune pentru personalul de deservire a instalaţiilor chimice, iar la coroziunea fisurantă cauzată de oscilaţii, ca aspecte importante se prezintă concepţiile mecanistice cu privire la acest tip de coroziune, însemnătatea pentru personalul de deservire a instalaţiilor. În ambele cazuri sînt prezentaţi parametrii mai importanţi şi posibilităţile de evitare a stricăciunilor, cu accent special asupra importanţei lor în practică.

GRÄFEN, H., Chem.–Ing.–Tech., **60**, nr. 10, oct. 1988, p. 662–671.

E.B.

Studiul influenţei conţinutului de SO_2 al aerului din atmosfere industriale speciale asupra coroziunii atmosferice a oţelului. S-a evaluat atacul atmosferic specific în instalaţiile de prelucrare a minereurior prin expunerea timp de cîţiva ani a oţelului St 38u-2, alături de determinarea vitezelor de coroziune şi a absorbţiei de SO_2, funcţie de durata de expunere. Datorită acestor studii s-au putut pune la dispoziţia întreprinderilor respective valori experimentale privind solicitarea prin SO_2 şi pierderile prin coroziune în funcţie de durate de expunere. Din aceste valori se poate calcula pentru construcţiile de oţel neprotejate viteza de coroziune scontată în intervalul de timp considerat, după ecuaţia $K = a.t^n$ ori se poate determina protecţia anticorosivă necesară, corespunzătoare solicitării corosive de bază. Ciclurile de întreţinere în raport cu coroziunea atmosferică depind de solicitarea corosivă şi, la o execuţie ireproşabilă, de alegerea corectă a sistemului de protecţie. Rezultă de aici că determinările conţinutului de SO_2 al atmosferei şi ale pierderilor prin coroziune suferite de oţel trebuie efectuate în mod continuu, în condiţiile de solicitare specifice întreprinderii. De aici proiectanţii pot deduce indicaţiile exacte privind protecţia anticorosivă a construcţiilor, pe care le pot transmite unităţilor de construcţie.

SCHNEIDER, L. şi STARKE, S., Korrosion, **19**, nr. 5, 1988, p. 227–233.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Monosilan de înaltă puritate pentru industria electronică – Sinteză, purificare şi caracterizare. Monosilanul de înaltă puritate ocupă în măsură crescîndă o poziţie-cheie în industria semiconductoarelor. Această combinaţie de siliciu–hidrogen este aplicată atît în tehnologia siliciului, cît şi în domeniul semiconductoarelor III/V. În articol se descriu cele mai importante proprietăţi ale silanilor, aplicaţiile acestora şi posibilităţile de sinteze. În continuare este discutată prima instalaţie-pilot de obţinere a monosilanului de înaltă puritate, din R.F.G., intrată în funcţiune în 1987. Se lucrează după procesul cu topitură de săruri, după care $SiCl_4$, respectiv $SiHCl_3$, este redus la 400°C de către hidrura de litiu, prezentă în formă ionică în topitura de săruri (LiCl/KCl). Partea din instalaţie, cea mai importantă din punct de vedere tehnic, este unitatea de purificare. Ea cuprinde etapele: condensarea, adsorbţia, rectificarea la temperatură joasă şi filtrarea, rol central avînd rectificarea la temperatură joasă. Deoarece cerinţele adresate purităţii sînt foarte severe, limitele concentraţiilor de impurităţi situîndu-se în majoritatea cazurilor sub 1 vpm (vpm = volume per milion), metodele analitice pentru verificarea purităţii monosilanului au un rol preponderent. Dintre aceste metode, sînt indicate: cromatografia de gaze, spectrometria de mase, măsurarea straturilor epitaxice, tehnica măsurării particulelor şi analitica metalelor grele.

KLOCKNER, H.-J. şi ESCHWEY, M., Chem.–Ing.–Tech., **60**, nr. 11, noiem. 1988, p. 815–821.

E.B.

Absorbţia dioxidului de sulf din gaze reziduale cu ajutorul unei suspensii apoase de concentrat de apatită. Prin lucrări experimentale de laborator s-a demonstrat că gazele reziduale conţinînd SO_2, de la instalaţii de acid sulfuric, pot fi desulfurizate prin absorbţie cu suspensie apoasă de concentrat de apatită. Temperatura de absorbţie nu trebuie să depăşească 50°C. Pentru o concentraţie a SO_2 în gazele reziduale de 0,5% se realizează un grad de absorbţie de 96% cu utilizarea suspensiei de concentrat de apatită de Kola conţinînd 300 g concentrat/l. Pentru concentraţia iniţială de SO_2 de 0,3% acelaşi grad de absorbţie se atinge la un conţinut de numai 80 g concentrat de apatită/l. Este posibilă valorificarea soluţiei rezultate la spălarea fosfoghipsului, dar numai în situaţii deosebite; în cursul exploatării normale bilanţul de apă nu se închide cînd se foloseşte această metodă.

TILLY, J., LEWICKI, M. şi TOCZKOWSKI, J, Przem. Chem., **67**, nr. 7, iul. 1988, p. 340–342.

T.A.

Demineralizarea unor produse reziduale. La gazificarea semicocsului de cărbune brun în generatorul Winkler rezultă o cenuşă, care, spre deosebire de alte cenuşi, mai conţine relativ mult carbon. Gazificarea se realizează de obicei la 1175 K şi 0,12 MPa. Funcţie de condiţiile procedeului, o mare parte din carbonul introdus în procedeul Winkler de gazificare iese neconvertit, şi anume circa 22% ca praf antrenat de gaze şi circa 8% ca cenuşă Winkler. Această cenuşă este alcătuită din circa 50% carbon, restul fiind format din oxizi şi săruri. Prin diferite metode de demineralizare, cum sînt clasarea, sortarea după densitate şi spălarea cu soluţie de acid clorhidric, conţinutul de componente minerale poate fi scăzut în aşa măsură încît să rămînă produse care pot fi folosiţi drept adsorbanţi eficienţi şi economici pentru tratarea apelor reziduale şi purificarea unor gaze, fără să mai fie necesară o activare ulterioară. Aceşti adsorbanţi sînt caracterizaţi prin indici de iod maxim realizabili de 550±50 mg I/g şi densităţi vibrate minime de 500 g/l.

MÖBIUS, R., SCHULZE, H., ENGEL, S. şi SZARGAN, P., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 1, ian. 1989, p. 26–29.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Studii privind separarea extractivă a amestecului de acetonitril-benzen. Pentru separarea amestecului de acetonitril + benzen rezultat ocazional ca deşeu la fabricile de medicamente, autorii au elaborat un procedeu de extracţie realizabil în mai multe trepte. Acetonitrilul se separă mai întîi de benzen, obţinîndu-se benzen pur, precum şi o soluţie apoasă de acetonitril. În treapta a doua, acetonitrilul se îndepărtează din faza apoasă cu triclormetan. În acest proces de extracţie se recuperează apa necesară pentru prima extracţie, iar drept al doilea produs se obţine un amestec practic anhidru de acetonitril + triclormetan. A treia treaptă a separării o constituie o rectificare, la care produsul de fund este acetonitrilul, iar produsul de cap este triclormetanul necesar pentru extracţia a doua. Din această tehnologie nu rezultă deşeuri, iar necesarul de energie este redus. Produsele (benzenul şi acetonitrilul) sînt de mare puritate (peste 99% în greutate), iar randamentul de recuperare este de asemenea ridicat (98–99%). Principiile şi experienţele folosite la elaborarea metodei se pretează cu mici modificări şi la rezolvarea separării altor amestecuri ce nu se pot separa pe o cale simplă.

HAJÒS-SZIKSZAY, É., FÖLDES, R. şi RATKOVICS, F., Magy. Kém. Lapja, 43, nr. 9, sept. 1988, p. 333–339.

A.W.

Un nou procedeu cu acţiune blindă şi cu economie de energie pentru distilarea primară a acizilor vegetali bruţi, în majoritate nesaturaţi. Se discută un procedeu remarcabil de nedestructiv şi recent elaborat pentru separarea eficientă preliminară şi din reziduu, indicat în special pentru prelucrarea acizilor bruţi puternic nesaturaţi, ca cei proveniţi din soia, seminţe de bumbac, de floarea soarelui şi de in. Procedeul se caracterizează printr-o degazificare eficace la temperaturi scăzute, deshidratare eficientă cu separarea frunţilor la un raport mare de reflux şi temperatură de evaporare extrem de scăzute în treapta principală, respectiv de reziduu, de sub 220°C, respectiv sub 230°C, cu menţinerea unor rate de consum scăzute. Randamentul în acid gras de prima calitate, din şarja principală, pentru un grad de disociere de 95% privind acidul gras liber din acidul brut este de cel puţin 97,5%. Cantitatea de ape reziduale rezultată pe oră la tona de distilat rămîne sub 100 l, cu numai sub 40 p.p.m. substanţe organice ce urmează a fi descompuse.

STAGE, H., Fat Sci. Technol., 90, nr. 9, sept. 1988, p. 358–368.

A.W.

Contribuţii la stabilizarea elastomerilor de tip copoliester-eter. Lucrările experimentale efectuate au demonstrat că antioxidanţii 3 şi 4*K* de tip fenolic, de producţie cehoslovacă dau rezultate bune ca agenţi de stabilizare a elastomerilor de tip copoliester-eter, ca de ex. elastomerul Elitel de producţie poloneză. Antioxidantul MB/K care conţine sulf şi antioxidantul 6 cu conţinut de fosfor manifestă un efect sinergetic cu antioxidanţii menţionaţi în privinţa stabilităţii termice şi termooxidative a polimerului. Descompunerea copoliester-eterilor decurge autocatalitic cu formarea de produse cu caracter de acizi şi aldehide. Lucrarea s-a efectuat prin colaborarea cercetătorilor din R.S.C. şi R.P.P.

ROSLANIEC, Z. şi DUCHACEK, V., Plasty a Kaucuk, 25, nr. 10, oct. 1988, p. 303–306.

T.A.

Modificarea proprietăţilor unor compoziţii din PVC rigid-cretă. Experimentarea efectuată a confirmat că datorită umectării mai bune a particulelor materialului de umplutură prin introducerea unui modificator de suprafaţă polimerofil, se îmbunătăţeşte adeziunea polimerului la faza de umplutură. Pentru sistemul PVC–cretă s-a folosit ca agent de modificare o parafină clorurată avînd structură apropiată de cea a PVC, în amestec cu acid stearic, realizîndu-se şi un efect sinergetic. Avantajele metodei propuse, de a efectua concomitent procesul de amestecare a componentelor PVC-cretă şi etapa de modificare cu acid stearic cu adaos de cantităţi mici de parafină clorurată, constau în aceea că tehnologia de prelucrare se modifică în mod neînsemnat şi se pot folosi diferite calităţi de cretă fără o prelucrare suplimentară în prealabil. Rezultă avantaje economice substanţiale prin reducerea consumului de PVC însoţită de îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice ale produselor: rezistenţa la rupere şi la încovoiere, modulul de elasticitate.

BROY, W., ROLAND, M. şi JOHANNES, P., Polimery, 33, nr. 7–8, iul.–aug. 1988, p. 257–259.

T.A.

MEDICAMENTE

Stabilitatea capsulelor de clorhidrat de tetraciclină. Pentru prima dată, stabilitatea, starea de calitate farmaceutică sau biofarmaceutică a capsulelor, de clorhidrat de tetraciclină, stocate pe o perioadă mai lungă de timp, a fost determinată printr-o combinaţie a două metode de determinare a stabilităţii cromatografică în fază lichidă de înaltă performanţă şi metoda dizolvării. Utilizînd prima metodă, substanţa activă intactă – clorhidrat de tetraciclină şi produsele sale de degradare ineficienţi din punct de vedere antibiotic: epitetraciclina, anhidrotetraciclina şi epianhidrotetraciclina – care se pot dezvolta în timpul stocării – ca şi produsul secundar clortetraciclina rezultată în sinteza clorhidrat de tetraciclină sînt separate şi determinate selectiv într-o scurtă perioadă de timp. Metoda dizolvării descrie simultan eliberarea in vitro şi cineticile de absorbţie în condiţii diferite de *p*H, permiţînd evidenţierea disponibilităţii diferenţiate a substanţei active pure şi diferit încapsulată. Datorită avantajelor procedurale ale acestora şi nivelului ridicat de siguranţă, cele două metode – care se suplimentează una pe cealaltă – reprezintă modalităţi de testare analitică rapidă şi cuprinzătoare a capsulelor, conform „Arzneimittelgesetz (legea germană pentru medicamente) – datată din 1976 – referitoare la calitate, eficacitate şi siguranţă. Teste comparative au pus în evidenţă că sînt mai potrivite pentru stocare pe termen lung capsulele tari cu doxiciclină de tip „snap-fit" decît capsulele de tetraciclină. Eliberarea diferită a substanţei active din cele două şarje de capsule tari, gelatinoase, de tetraciclină, de tip „snap-fit" s-a discutat pe baza rezultatelor testelor: microscopie, termomicroscopie, calorimetrie, spectroscopie în infraroşu şi testul de higroscopicitate.

VON SCHÄFER, U., OELSCHLÄGER, H. şi STRICKER, H., Pharm. Ind., 50, nr. 5, mai 1988, p. 588–593.

M.M.

Condiţionarea de supozitoare, conţinînd azapropanonă şi testarea efectelor acestora. Studiul efectuat a cuprins: condiţionarea azapropazonei – unul din cele mai puternice antiinflamatoare nesteroidice – sub formă de supozitoare utilizînd baze grase şi selectiv solubile în apă, studierea proprietăţilor fizico-chimice şi a biodisponibilităţii biologice, investigarea efectului ulcerogenic, biologic. Supozitoarele s-au preparat utilizînd metoda topirii, bazele fiind selectate dintr-o gamă largă de tipuri. Ca baze grase s-au utilizat Witepsol H 15, W 35 şi E 75, iar ca tip de bază solubilă în apă s-a ales polietilenglicol 6000, 1540 şi 400, în proporţie de 47:33:20. Produsul finit, în greutate de 1 g, a conţinut cîte 100 mg medicament

și, alternativ, cîte una din bazele menționate. După preparare, produsul s-a stocat la 3—5°C timp de 2 zile și, ulterior, încă 2 zile la temperatura camerei, înainte de testare.

NOUTH, A. T. I., RAMADAN, R. M., ABDEL-GAWAD, A. H., Pharm. Ind., 50, nr. 6, iun. 1988, p. 750—754.

M.M.

Rolul ordinului cinetic aparent în procesele actuale de dizolvare, in vitro, a echivalenței formelor farmaceutice finite solide. Punerea în evidență a bioechivalenței preparatelor farmaceutice echivalente, prin metode in vitro este o cerință în creștere în practica controlului de calitate. Astfel de testări sînt necesare, de exemplu, în cazul în care licențele sînt aprobate, preparatele sînt produse de noi producători sau au loc modificări în condiționarea acestor preparate. Autorii au comparat metode mecanizate și simple de teste de dizolvare utilizînd comprimate ca atare și comprimate acoperite — conținînd acid acetilsalicilic și clorhidrat de maprotelin — cu viteze de dizolvare diferite. Cantitatea de ingrediente active dizolvată s-a măsurat prin metoda fotometrică în UV. S-au testat proprietățile de transmisie de semnal a automatizării și s-a discutat, ordinul cinetic aparent și fluctuațiile sale în procesul dizolvării principiului activ din comprimat, analizîndu-se sursele de erori ale diferitelor metode de testare a dizolvării. Dizolvarea principiului activ din comprimat este un rezultat al microproceselor legate de caracteristicile comprimatului și proprietățile aparaturii de dizolvare de care, de altfel, depind constantele de viteză a dizolvării. Datele obținute din ordinul cinetic aparent și deviația s-a standard sînt aplicabile la caracterizarea structurii comprimatului și omogenității șarjei.

KESERII, P., PAÁL, T. L., VARSÁNYI, E., CSIKOS, KISS, E. și NAGY, P. Pharm. Ind. 50, nr. 6, iun. 1988, p. 755—758.

M.M.

Lubrifiere directă a mijloacelor de comprimare, o contribuție la optimizarea procesului de comprimare. Se discută o nouă cale de lubrifiere a comprimatului în timpul procesului de comprimare. Principiul constă în aplicarea unei cantități exacte de un lubrifiant potrivit direct pe ponson și pe suprafața care urmează imediat după ejecția comprimatului. Utilizînd această metodă, cerințele de lubrifiere a comprimatului pot fi reduse de la 0,1 mg pînă la 0,01 mg pe comprimat. Avantajul respectivei noi metode constă în faptul că nu este necesar să se acopere complet suprafața granulei cu un lubrifiant hidrofob pentru a asigura un proces neted de comprimare. Suprafețele granulelor libere de lubrifiant modifică puternic proprietățile de liere intergranulară. Cele mai bune caracteristici și cele mai puține probleme legate de ponsoane s-au observat, în special, la viteze mai mari de presare. Alte avantaje ale noului proces constau într-o dezagregare și viteze de dizolvare îmbunătățite și o influență a calității lubrifiantului ales. Randamentele de comprimare și proprietățile fizico-chimice obținute sînt superioare celor realizate în condițiile de producție precedente. De asemenea s-au constatat efectele pozitive ale acestui nou proces de comprimare asupra biodisponibilității și bioechivalenței comprimatelor.

VON GRUBER, P., GLÄSSEL, V. F., KLINGELHÖLER, W. și LISKE, TH., Pharm. Ind., nr. 7, iul. 1988, p. 839—845.

M.M.

PETROCHIMIE

Alcool sec-butilic prin hidratare directă. În procesul clasic sinteza acidului sec-butilic se realizează prin esterificarea *n*-butenelor cu acid sulfuric urmată de hidroliza esterului. Noul procedeu propus permite obținerea directă a alcoolului prin hidratarea butenelor în prezența unor rășini schimbătoare de ioni. Reacția se desfășoară la temperatură de 150—170°C și presiune 50—70 bar. Faza organică a efluentului din reactor, după răcire, constituie alimentarea pentru coloana de debutanare. Fluxul de blaz al acestei coloane conține alcoolul sec-butilic, cu sub 0,1% hidrocarburi C_4, cîteva procente eter-sec-butilic, alcool *terț*-butilic și dimeri ai butenelor. În funcție de utilizarea alcoolului sec-butilic se face purificarea ulterioară.

PREZELJ, M., KOOG, W. și DETTMER, M., Hydroc. Process, 76, nr. 11, noiem. 1988, p. 75—78.

T.S.

POLUARE. APE REZIDUALE

Aburul pentru gaze de fum mai pure. Sistemele de tratare a gazelor reziduale sînt utilizate la multe instalații chimice, centrale de forță și unități de incinerare a deșeurilor. Aceste sisteme de tratament se bazează fie pe procese uscate, cum sînt filtrate din fibre, fie pe procese umede, ca de exemplu scruberele Venturi. Particulele de peste 1 μm pot fi separate cu ușurință în utilaje de înaltă performanță. Praful fin, însă, reprezintă o problemă reală a purificării curente a gazelor. Articolul tratează un sistem de separare pentru particule cu mărime cuprinse între 0,1 și 0,6 μm. Utilizînd aburul, care condensează pe aceste particule, se realizează o creștere a mărimii particulelor, astfel încît separarea lor nu mai constituie o problemă. Se dau exemple practice de utilizare cu succes a unor asemenea sisteme de purificare a gazelor reziduale provenite de la diferite instalații industriale.

CHAWIA, J. M., Chemische Industrie, nr. 10, oct. 1988, p. 34—38.

A.W.

Îndepărtarea azotului din apele reziduale — Procedee mai eficiente. Nitrificarea și denitrificarea biologică, care reprezintă procedee intrate în practica îndepărtării azotului din apele reziduale municipale, vor putea cîștiga teren la tratamentul apelor reziduale cu concentrații ridicate în poluanți organici și în azot amoniacal numai dacă se reușește să se mărească considerabil randamentele spațiu—timp, scurtînd astfel timpii de ședere în instalații, și dacă se îmbunătățește stabilitatea procesului și se reduce consumul de aditivi bazici. Primele două trepte ale eliminării biologice a azotului sînt o consecință a metabolismului nitrificatorilor bacterieni chemolitoautotrofi, care necesită în acest scop oxigen, valorificînd totodată CO_2 ca sursă de C, pentru creștere. În treapta a treia are loc reducerea azotaților la azot molecular în condiții anoxidice, de către bacterii chemoorganometerotrofe, care necesită compuși organici, ca sursă de C. În toate aceste trepte este necesară o stabilizare a *p*H-lui. Funcție de compoziția apei, se poate recurge la diverse combinații ale acestor trepte. În pregătirea unei nitrificări și denitrificări cuplate a unor ape reziduale cu grad mare de încărcare, cu și fără epurare prealabilă anaerobă, nitrificarea, ca etapă cea mai sensibilă, a fost studiată separat pe o soluție apoasă de sulfat de amoniu, drept apă reziduală-model. S-a constatat că, oferind bacteriilor drept suport, o pulbere de $CaCO_3$, se poate realiza un reactor cu strat turbionar, cu aerare directă. Rezultatele au arătat că, în prezența alimentării unei ape cu 300 mg/l azot amoniacal și un timp de reținere de 4 h, nitrificarea poate fi completă, fără perturbări, pe o perioadă de timp de cîteva luni. Perturbările apărute trebuie depistate prin determinări directe, continue, spre a se putea interveni la momentul potrivit.

DOMBROWSKI, T., SCHULZ, W. și WIESMANN, U., Chemische Industrie nr. 9, sept. 1988, p. 91—96.

A.W.

DIVERSE

Sînt substanțele organice viitoarele baze ale microelectronicii? (O trecere în revistă a literaturii). Miniaturizarea dispozitivelor semiconductoare se va izbi în următorii 10—15 ani de bariere principale, fizice. De aceea, unii cercetători s-au îndreptat spre substanțele organice, în unele cazuri spre cele biologice. Obiectivul lor este de a exploata posibilitățile speciale ale acestor substanțe: posibilitatea de a forma o structură tridimensională, capacitatea lor inerentă de a transporta electroni la scară moleculară, conductivitatea fără

disipație, rezistența mică și necesarul redus de putere. Pe baza principalelor publicații de sinteză apărute în prima jumătate a anilor '80, autorii prezintă succint dezvoltarea survenită în domeniul materialelor bioelectronice, în special al polimerilor conductivi. Un loc aparte le revin utilizărilor în microelectronică ale peliculelor Langmuir-Blodgett (LB).

HERMAN, A. și RÒZSA, É., Magy. Kém. Lapja, 43, nr. 9, sept. 1988, p. 325–332.

A.W.

Delignificarea biomasei. Se trec în revistă cercetările curente și modul de abordare a delignificării biomasei într-un sistem de solvenți organici și apoși. Este stabilit că astfel se obțin randamente superioare de hîrtie cu proprietăți de albire mai bune, în condiții mult mai avantajoase economic decît prin procesele convenționale. În plus, fracțiunile de lignină și hemiceluloză pot constitui materie primă pentru diverse produse chimice. În prezent nu este precizat rolul avut de solvenți și catalizatori în alegerea selectivă a componentelor biomasei, fiind necesare studii ulterioare asupra comportării fiecărui component în diferite condiții.

VARSHMEY, A. K. și PATEL, D., J. Sci, Ind. Res., 47, nr. 6 iul. 1988, p. 315–319.

T.S.

Criteriile selecției și utilizării unsorilor lubrifiante. În ultimii 15 ani atît unsorile lubrifiante, cît și locurile lor de utilizare — lagărele rulante — au trecut printr-o dezvoltare importantă. Prin transpunerea în practică a modelului de ungere elastohidrodinamic, s-au lărgit într-o măsură considerabilă cunoștințele noastre privind procesele de ungere care au loc în lagărele rulante și, drept consecință, modul de uzilizare și de aplicare a unsorilor lubrifiante. Toate acestea au făcut necesară și modernizarea selecției unsorilor lubrifiante. În articol sînt sistematizate rezultatele verificate prin practică ale cercetărilor din R.P.U. și din alte țări, iar în acest cadru se analizează condițiile de solicitare, rulare, exploatare și de uzină ale lagărelor rulante lubrifiate cu unsori. Este prezentat sortimentul de unsori lubrifiante din R.P.U., se conturează principalele lor locuri de utilizare și se dau exemple concrete privind alegerea unsorilor lubrifiante.

VALASEK, I., Magy. Kém. Lapja, 43, nr. 9, sept. 1988, p. 346–358.

A.W.

Polimeri în formulări de detergenți speciali. Polimerii solubili în apă sînt larg răspîndiți în natură. Pentru multiplele utilizări ale acestei clase de polimeri, solubilitatea în apă prezintă un avantaj hotărîtor. De aceea, nu este surprinzător că asemenea produse se utilizează în procesele de curățire și în detergenți, îndeplinind funcțiuni cu totul speciale. În cadrul experiențelor de spălare s-a studiat influența polimerilor din diferite clase de substanțe asupra proprietăților secundare de spălare ale detergenților lipsiți de fosfați. Se discută încrustarea, închiderea la culoare și schimbarea la culoare a textilelor. Fiecare problemă necesită polimeri speciali. Datorită proprietăților lor dispersante, policarboxilații împiedică încrustarea țesăturilor. Prin adsorbția de polimer, polimerul C (un polimer cu caracter neionic) împiedică închiderea la culoare cu o eficacitate deosebită la poliester și poliester/bumbac. Schimbarea culorii poate fi inhibată cu ajutorul polimerilor de tip polivinilpirolidonă. Utilizarea amestecurilor de polimeri s-a dovedit a fi deosebit de avantajoasă. Posibilități de utilizare apar, alături de detergenții în formă de pulbere și de produsele lichide, cum sînt detergenții lichizi și soluțiile deduri-zante de clătit rufele.

JÄGER, H.-U., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114, nr. 15, 22 sept. 1988, p. 583–588.

A.W.

Standardizarea internațională în cadrul CAER în domeniul materialelor plastice. În lucrare se prezintă principalele informații referitoare la discuțiile de la întrunirea specialiștilor din Comisia permanentă CAER pentru industria chimică, din octombrie 1987 din RDG, unde s-au dus tratative privind elaborarea unor norme și standarde internaționale în domeniul maselor plastice. Se menționează problema determinării capacității de ardere a materialelor plastice, determinarea conținutului de monomer din PVC, standardizarea țevilor din PVC neplastifiat, condițiile tehnice pentru polipropilenă și altele. S-a propus planul de lucru pentru perioada 1990–1995.

JEZKOVA, E., Plasty a Kaucuk, 25, nr. 10, oct. 1988, p. 315–316.

T.A.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64 — 66. România.

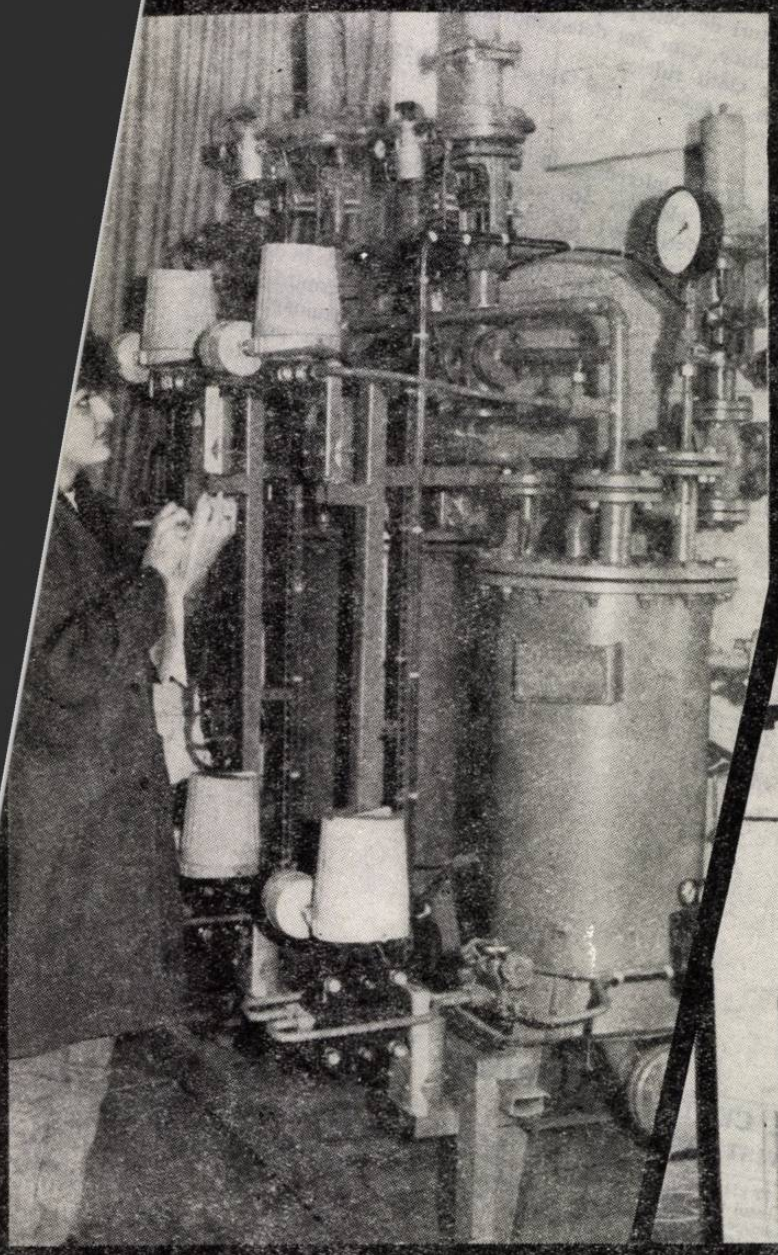
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă — 133, București

Index 44304

CENTRUL DE CERCETARI

RIMNICU VILCEA

ATENȚIE !



CENTRUL DE CERCETĂRI RÎMNICU VÎLCEA

Organizează cursurile de instruire pentru utilizatori de calculatoare de proces (operatori tablonişti, electromecanici, ingineri tehnologi, proiectanţi).

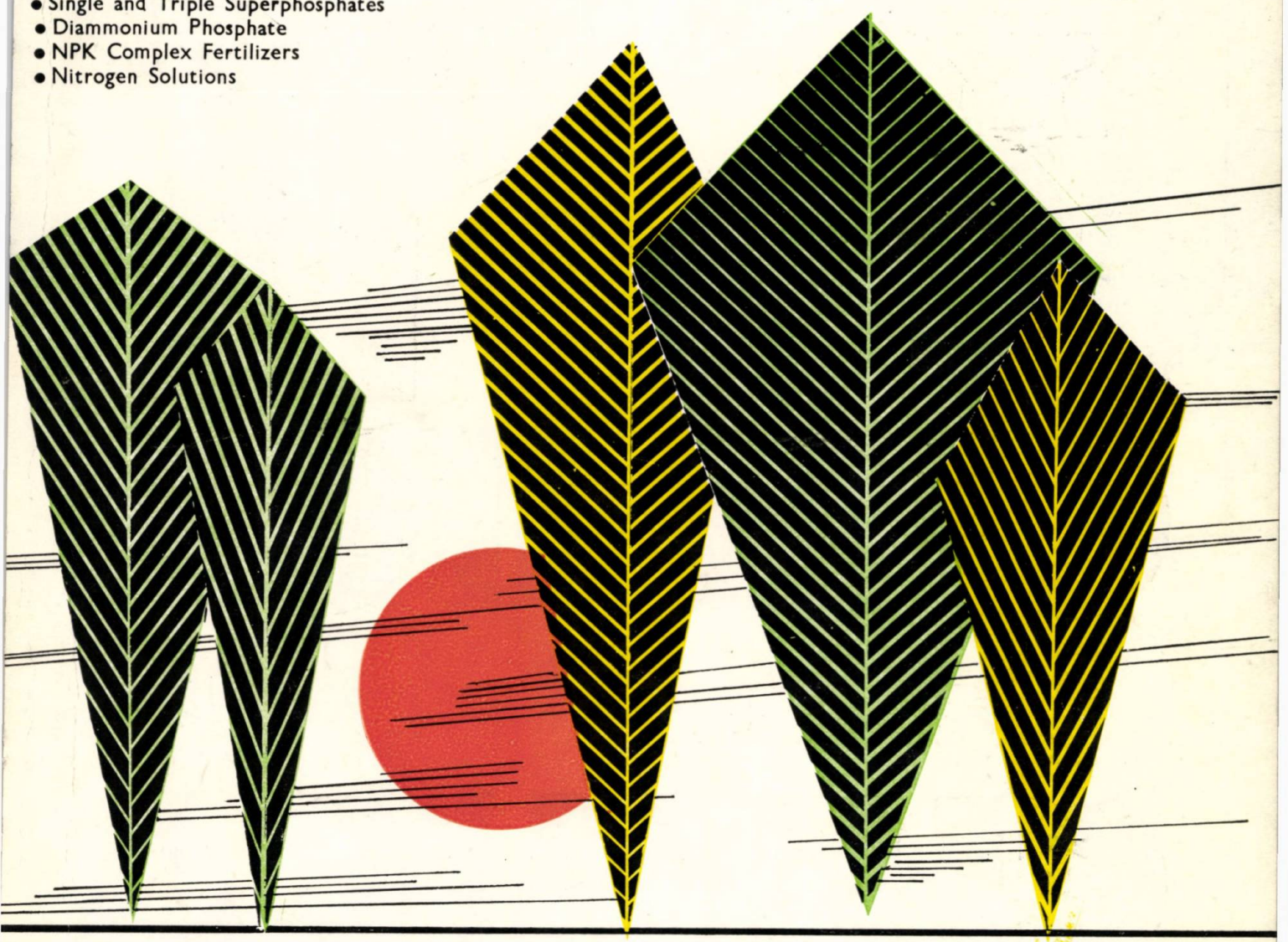
Participanţii au la dispoziţie o instalaţie pilot experimentală condusă de calculator, care realizează simularea proceselor elementare din industria chimică.

ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZERS

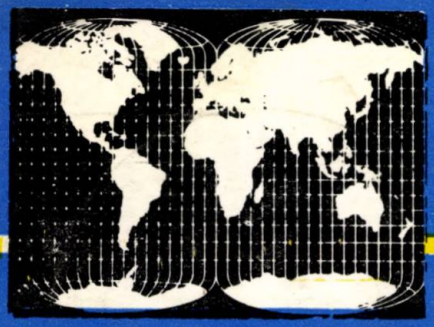
For a modern agriculture and a better crop!

Contact CHIMICA Foreign Trade Company, a reliable business partner, sole exporter welcoming any enquiries for a wide range of nitrogenous, phosphatic, and potassic fertilizers, such as:

- Urea
- Ammonium Nitrate
- Calcium Ammonium Nitrate
- Single and Triple Superphosphates
- Diammonium Phosphate
- NPK Complex Fertilizers
- Nitrogen Solutions



Mailing address: **CHIMICA Foreign Trade Company** ● Bucharest — Romania ● 202 A, Splaiul Independenței ● P.O.B.: 3915 ● Telephone: 81 75 95 ● Telex: 11489/10073 CHICO-R ● Fax: 81 76 45



CHIMICA- Foreign Trade Company — a Romanian enterprise specialized in exports and imports of chemical products.

Export offer:

- chemical fertilizers
- organic chemicals
- dyestuffs
- acrylic copolymer-base auxiliaries
- synthetic resins
- paints and varnishes
- printing inks
- pharmaceuticals and medicinal drugs
- detergents and soap
- cosmetics and perfumery
- cellulose, paper, board — and finished articles
- artificial fibres and yarns
- other chemicals

Chimica

A reliable contact!

CHIMICA CHIMICA CHIMICA

CHIMICA Foreign Trade Co. • Bucharest-Romania • 202A, Splaiul Independenței • P.O.B.: 3915 • Telex: 11489/10073 Chico-R • Fax: 81 76 45 • Phone: 81 75 95

E 1446
66

REFERALVA

6.89

REVISTA DE CHIMIE

R 1989 -10- -5

- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Iunie 1989
vol. 40 — pag. 473 — 568
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (6)—473—568 (1989)

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iunie 1989
vol. 40, pag. 473—568
Chem. Abs:
RCBUAU 40 (6) 473—568 (1989)

6

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN; (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

I. ANGHELACHE, C. AMIRA, G. D. POPA şi V. BRÂNZOI
Posibilităţi de utilizare a metanolului drept component pentru combustibili diesel 477

V. ŢĂRANU
Sinteza 4,4′-acil- şi a 4,4'-sulfonildiizocianaţilor de dibenzil 486

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI şi D. BREAZU
O-Arilcetoxime. I. O-Arilarea cetoximelor cu nitroclorbenzeni 490

A. ABDELKRIM, S. OPREA, V. HULEA şi E. DUMITRIU
Studiul fotooxidării *p*-xilenului cu aer 494

S. MOGA-GHEORGHE, I. CIOCĂZANU şi D. ZĂVOIANU
Calculul căldurilor de combustie a unor nitroderivaţi cu nucleu aromatic 499

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ şi V. ABABI
Mordenit sintetic. I. Structură, sinteză şi analiză de faze 504

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONŢESCU, V. MINCU şi E. SEGAL
Structura şi proprietăţile feritei de cupru. II. O nouă posibilitate de sinteză a $CuFe_2O_4$ cu structură cubică 510

V. RADCENCO şi A. DOBROVICESCU
Analiza comportării reale a instalaţiei criogenice de lichefiere de tip Linde la modificarea condiţiilor de funcţionare prin prisma minimizării generării de entropie 514

C. MĂRUŢOIU şi P. BODOGA
Prepararea in situ a unor plăci cromatografice cu suprafaţa modificată chimic. Proprietăţi şi aplicaţii la separarea fenolilor 521

A. FODOR, A. MORARU, P. DOBRA, A. POP, T. MUREŞAN şi E. CORDOŞ
Sistem de dozare şi fotometrare pentru analiza automată 525

V. DAVID, P. MĂRCUŢĂ şi G. BAIULESCU
Surse şi amestecuri gazoase etalon de oxid de carbon 528

A. F. DĂNEŢ şi A. GURGUŢĂ
Dispozitiv de titrare prin metoda injectării în flux 532

G. VĂLULESCU, L. GAVRILĂ, S. PĂTRAŞCU, C. CRĂCIUNESCU, O. CONSTANTINESCU, R. GEORGESCU, M. CONSTANTINESCU, B. CONSTANTINESCU şi D. PLOŞTINARU
Determinarea unor elemente în urme în policarbonat folosind metode de analiză prin activare 536

L. BADEA
Cibernetica proiectării tehnologice 539

V. COCHECI şi C. BOERIU
Procedee de eliminare a fenolilor şi aminelor aromatice din apele reziduale. Aspecte comparative 541

SCURTE COMUNICĂRI

M. SAFTA şi C. CSUNDERLIK
Reacţia Atherton—Todd aplicată la oxime 545

Biotehnologie 557 ● Brevete 493, 498, 509, 524, 524, 535, 538 ● Documentare 559 ● Noutăţi pe meridiane 547 ● Recenzii 476

CONTENTS

I. ANGHELACHE, C. AMIRA, G. D. POPA, V. BRÂNZOI

Possibilities of Methanol Using as a Component for Diesel Fuel 477

V. ŢĂRANU

Synthesis of Dibenzyl 4,4′-acyl and 4,4'-sulphonyl diisocyanates 486

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI, D. BREAZU

O-Aryl Ketoximes, I. O-Arylation of Ketoximes with Nitrochlorobenzene 490

A. ABDELKRIM, S. OPREA, V. HULEA, E. DUMITRIU

Study of *p*-xylene Photooxidation with Air 494

S. MOGA-GHEORGHE, I. CIOCĂZANU, D. ZĂVOIANU

Calculation of Combustion Heats for Nitroderivatives with an Aromatic Nucleus 499

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ, V. ABABI

Synthetic Mordenite. I. Structure, Synthesis and Phase Analysis 504

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONŢESCU, V. MINCU, E. SEGAL

Structure and Properties of the Copper Ferrite. II. New Possibilities of Synthesis of $CuFe_2O_4$ with a Cubic Structure 510

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Analysis of the Real Behaviour of a Linde Type Kryogenic Liquefaction Plant at the Modification of the Functioning Conditions by the Minimizing of Entropy Generation 514

C. MĂRUŢOIU, P. BODOGA

In Situ Preparation of Chromatographic Plates with Chemically Modified Surface. Properties and Applications at the Separation of Phenols 521

A. FODOR, A. MORARU, P. DOBRA, A. POP, T. MUREŞAN, E. CORDOŞ

System of Dosage by Photometry for Automatic Analysis 525

V. DAVID, P. MĂRCUŢĂ, G. BAIULESCU

Carbon Oxide Sources and Standard Gaseous Mixtures 528

A. F. DĂNEŢ, A. GURGUŢĂ

Titration Device by Flow Injection Method 532

G. VĂLULESCU, L. GAVRILĂ, S. PĂTRAŞCU, C. CRĂCIUNESCU, O. CONSTANTINESCU, R. GEORGGESCU, M. CONSTANTINESCU, B. CONSTANTINESCU, D. PLOSTINARU

Determination of Trace Elements in Polycarbonate by Activation Analysis Method 536

L. BADEA

Cybernetics of Technological Design 539

V. COCHECI, C. BOERIU

Processes of Phenols and Aromatic Amines Removal from Waste Waters. Comparative Aspects 541

BRIEF REPORTS

M. SAFTA, C. CSUNDERLIK

Atherton-Todd Reaction Applied to Oximes 545

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И. АНГЕЛАКЕ, К. АМИРА, Г. Д. ПОПА, В. БРЫНЗОЙ

Возможности использования метанола в качестве компонента дизельных топлив 477

В. ЦЭРАНУ

Синтез 4,4'-ацил-и 4,4′-сульфонил-дибензилдиизоцианатов 486

К, МАЖДИК, А. КЁВЕНДИ, С. МАТЕЙ, Д. БРЯЗУ

О-Арилкетоксимы. I.О-Арилирование кетоксимов нитрохлорбензолом 490

А. АБДЕЛКРИМ, С. ОПРЯ, В. ХУЛЯ, Е. ДУМИТРИУ

Изучение фотоокисления п-ксилола воздухом 494

С. МОГА-ГЕОРГЕ, И. ЧОКЭЗАНУ, Д. ЗЭВОЯНУ

Расчёт теплот сгорания некоторых нитропроизводных с ароматическим ядром 499

Н. БЫЛБЭ, Н. НАУМ, Д. БЫЛБЭ, В. АБАБИ

Синтетический морденит. I. Структура, синтез и фазовый анализ 504

М. БРЕЗЯНУ, Л. ПАТРОН, А. КОНЦЕСКУ, В. МИНКУ, Э. СЭГАЛ

Структура и свойства феррита меди. II. Новая возможность синтеза $CuFe_2O_4$ кубической структуры 510

В. РАДЧЕНКО, А, ДОБРОВИЧЕСКУ

Анализ реального поведения криогенной установки сжижения типа Линде при изменении условий работы, с точки зрения сведения к минимуму генерирования энтропии 514

К. МЭРУЦОЮ, Л. БОДОГА

Приготовление in situ хроматографических пластинок с химически модифицированной поерхностью. Свойства и применение для разделения фенолов 521

А. ФОДОР, А. МОРАРУ, П. ДОБРА, А. ПОП, Т. МУРЕШАН, Э. КОРДОШ

Система дозирования и фотометрирования для автоматического анализа 525

В. ДАВИД, П. МЭРКУЦЭ, Г. БАЮЛЕСКУ

Источники и эталонные газовые смеси оксида углерода 528

А. Ф. ДЭНЕЦ, А. ГУРГУЦЭ

Приспособление для титрования методом впрыскивания в поток 532

Г. ВЭЛУЛЕСКУ, Л. ГАВРИЛЭ, С. ПЭТРАШКУ, К. КРЭЧУНЕСКУ, О. КОНСТАНТИНЕСКУ, Р. ДЖОРДЖЕСКУ, М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Б. КОНСТАНТИНЕСКУ, Д. ПЛОШТИНАРУ

Определение следов некоторых элементов в поликарбонате методом анализа с использованием активирования 536

Л. БАДЯ

Кибернетика технологического проектирования 539

В. КОКЕЧЬ, К. БОЕРИУ

Методы удаления фенолов и ароматических аминов из сточных вод. Сравнительные аспекты 541

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. САФТА, К. ЧУНДЕРЛИК

Реакция Атертона-Тодда в применении к оксимам 545

Желающие вступить в переписку авторами могут обматиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

I. ANGHELACHE, C. AMIRA, G. D. POPA, V. BRÂNZOI

Möglichkeiten der Anwendung von Methanol als Komponente für Dieselbrennstoffe 477

V. ŢĂRANU

Synthese von 4,4′-Acyl- und 4,4′-Silfonyldibenzyldiisocyanaten 486

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI, D. BREAZU

o-Arylcetoxyme. I. o-Arylierung von Cetoxymen mit Nitrochlorbenzol 490

A. ABDELKRIM, S. OPREA, V. HULEA, E. DUMITRIU

Untersucnung der Fotooxydation von *p*-Xilol mit Luft 494

S. MOGA-GHEORGHE, I. CIOCĂZANU, D. ZĂVOIANU

Berechnung der Verbrennungswärme einiger Nitroderivate mit aromatischem Kern 499

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ, V. ABABI

Synthetisches Mordenith. I. Struktur, Synthese und Phasenanalyse 504

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONŢESCU, V. MINCU, E. SEGAL

Struktur und Eigenschaften von Kupferferrit. II. Eine neue Synthesemöglichkeit von $CuFe_2O_4$ mit kubischer Struktur 510

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Analyse des reälen Verhaltens der Kriogenverflüssigungsanlage von Linde-Typ bei Veränderung der Betriebsbedingungen im Sinne der Verminderung der Entropiebildung 514

C. MĂRUŢOIU, P. BODOGA

Herstellung in situ von chromatographischen Platten mit chemisch modifizierter Oberfläche. Eigenschaften und Anwendungen bei der Trennung von Phenolen 521

A. FODOR, A. MORARU, P. DOBRA, A. POP, T. MUREŞAN, E. CORDOŞ

Dosierungs- und Fotometrierungssystem für die automate Analyse 525

V. DAVID, P. MĂRCUŢĂ, G. BAIULESCU

Quellen und Eichungsgasgemische von Kohlenstoffoxid 528

A. F. DĂNEŢ, A. GURGUŢĂ

Titrationsvorrichtung nach der Methode der Stromeinspritzung 532

G. VĂLULESCU, L. GAVRILĂ, S. PĂTRAŞCU, C. CRĂCIUNESCU, O. CONSTANTINESCU, R. GEORGESCU, M. CONSTANTINESCU, B. CONSTANTINESCU, D. PLOŞTINARU

Bestimmung von Elementenspuren in Polycarbonat durch Analysemethoden über Aktivierung 536

L. BADEA

Cybernetik des technologischen Entwurfs 539

V. COCHECI, C. BOERIU

Verfahren zur Beseitigung von Phenolen und aromatischen Aminen aus den Abwässern. Vergleichende Betrachtungen 541

KURZBERICHTE

M. SAFTA, C. CSUNDERLIK

Bei Oxymen angewandte Atherton-Todd'sche Reaktion 545

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

SOMMAIRE

I. ANGHELACHE, C. AMIRA, G. D. POPA, V. BRÂNZOI

Possibilités d'utilisation du méthanol comme composant pour combustibles diesel 477

V. ŢĂRANU

Synthèse du 4,4′-acyle et du 4,4′-sulfonyle des diisocyanates de dibenzyle 486

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI, D. BREAZU

O-aryle cétoxymes. I.O-arylation des cétoxymes à nitrochlorbenzène 490

A. ABDELKRIM, S. OPREA, V. HULEA, E. DUMITRIU

Etude de la photooxydation du *p*-xylène avec de l'air 494

S. MOGA-GHEORGHE, I. CIOCĂZANU, D. ZĂVOIANU

Calcul des chaleurs de combustion de quelques nitrodérivés à noyau aromatique 499

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ, V. ABABI

Mordénite synthétique. I. Structure, synthèse et analyse de phases 504

M. BREZEANU, L. PATRON, A. CONŢESCU, V. MINCU, E. SEGAL

Structure et propriétés de la ferrite de cuivre. II. Une nouvelle possibilité de synthèse de $CuFe_2O_4$ à structure cubique 510

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Analyse du comportement réel de l'installation criogénique de liquéfaction de type Linde à la modification des conditions de fonctionnement par la prisme de la minimisation de la génération de l'entropie 514

C. MĂRUŢOIU, P. BODOGA

Préparation in situ de quelques plaques chromatographiques à surface modifiée chimiquement. Propriétés et applications au séparement des phénols 521

A. FODOR, A. MORARU, P. DOBRA, A. POP, T. MUREŞAN, E. CORDOŞ

Système de dosage et photométrie pour l'analyse automatique 525

V. DAVID, P. MĂRCUŢĂ, G. BAIULESCU

Sources et mélanges de gaz étalon d'oxyde de carbone 528

A. F. DĂNEŢ, A. GURGUŢĂ

Dispositif de titrage par la méthode d'injection en flux 532

G. VĂLULESCU, L. GAVRILĂ, D. CONSTANTINESCU, S. PĂTRAŞCU C. CRĂCIUNESCU, O. CONSTANTINESCU, R. GEORGESCU, M. CONSTANTINESCU, B. CONSTANTINESCU, D. PLOŞTINARU

Détermination de quelques élements aux traces de polycarbonate par méthodes d'analyse par activation 536

L. BADEA

Cybernétique de la projection technologique 539

V. COCHECI, C. BOERIU

Procédés d'élimination des phénols et des amines aromatiques des eaux résiduaires. Aspects comparatifs 541

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. SAFTA, C. CSUNDERLIK

Réaction Atherton — Todd appliquée aux oxymes 545

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139. C.P. 12—202, România.

recenzii

Ş. UNGUREANU: **Sensibilitatea sistemelor dinamice.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 222 pag.

Lucrarea se adresează inginerilor care îşi desfăşoară activitatea în cercetare, exploatare sau proiectare, oferindu-le metode pentru determinarea influenţei parametrilor unui sistem asupra comportării şi performanţelor lui în timp. Aceasta este prima lucrare apărută în ţară în acest domeniu de performanţă pentru analiza sistemelor.

Deoarece analiza de sensibilitate conduce la determinarea cantitativă a rolului parametrilor, permiţînd astfel o ierarhizare a acestora, este, nu numai recomandabil, ci chiar necesar, să se studieze dependenţa performanţelor modelului matematic al sistemului în raport cu diverse variaţii ce pot afecta valorile parametrilor.

Dacă performanţele modelului variază semnificativ la abateri, relativ mici, ale unui parametru de la valoarea sa nominală, se spune că modelul este sensibil în raport cu acest parametru.

Metodele moderne de studiu al sensibilităţii sistemelor dinamice, prin calcularea matricilor funcţiilor de sensibilitate elimină dificultăţile legate de realizarea unor experimente sau a calculelor ce presupun integrări repetate ale modelului matematic.

Primul capitol enumără aplicaţiile analizei generale de sensibilitate în modelarea, identificarea, proiectarea, exploatarea şi optimizarea sistemelor tehnice, precum şi perspectivele dezvoltării sale. Detalierea formală a unor noţiuni ca: sistem dinamic, model matematic, ecuaţie de stare etc., cu care operează analiza de sensibilitate, constituie obiectul celui deal doilea capitol. Este prezentată şi exemplificată tehnica reprezentării diferitelor tipuri de ecuaţii diferenţiale şi a matricilor funcţiilor de transfer prin scheme bloc, tehnică ce facilitează studiul modelelor matematice.

Analiza generală de sensibilitate (AGS) a sistemelor cuprinde două aspecte: analiza sensibilităţii directe (ASD) şi analiza sensibilităţii inverse (ASI).

ASD are drept scop determinarea influenţelor variaţiilor mici ale stării iniţiale, ale parametrilor şi ale comenzilor, asupra traiectoriei stării şi ieşirii în timp. Pentru aceasta, se calculează matricile funcţiilor de sensibilitate cu algoritmi prezentaţi în capitolul al III-lea. Pentru fiecare din aceste cazuri, se dau exemple ce urmează pas cu pas algoritmul general şi pentru care concluziile sînt prezentate detaliat, cu concretizări numerice, accentuîndu-se, îndeosebi, utilizarea lor în practică. Astfel, pentru un reactor continuu, cu amestecare perfectă, neizoterm, se calculează sensibilitatea stării în raport cu starea iniţială, sensibilitatea parametrilor în regim dinamic, sensibilitatea în raport cu mărimile de comandă cu abateri invariabile în timp şi, respectiv, cu abateri variabile în timp. Sînt prezentate, de asemenea, sensibilitatea zonei de reacţie a unui reactor de sinteză a amoniacului, la modificarea compoziţiei gazului de sinteză şi sensibilitatea directă a unui reactor discontinuu de polimerizare.

Analiza sensibilităţii inverse, pornind de la măsurarea abaterii traiectoriei stării sistemului real perturbat, de la traiectoria dată de modelul ideal, duce la determinarea cauzelor care conduc la această abatere (valorile variaţiilor stării iniţiale, ale parametrilor şi ale comenzilor) realizînd „diagnosticarea" tehnică a sistemului.

Capitolul al IV-lea este destinat prezentării algoritmului general de soluţionare a problemei ASI. Acest algoritm este aplicat studiului de sensibilitate a unui schimbător de căldură de tip recipient cu manta, analizei de sensibilitate a unei reacţii complexe şi analizei de sensibilitate a unui reactor catalitic multitubular pentru procese puternic exoterme.

Literatura de specialitate conţine puţine lucrări aplicative ale ASI la studiul sistemelor în regim dinamic.

Un aspect particular al AGS a unui sistem dinamic îl constituie analiza sensibilităţii structurale (ASS) (capitolul al V-lea), prin care se studiază posibilitatea ca variaţii mici ale unor parametri ai sistemului să conducă la modificarea structurală a acestuia. Ca aplicaţie, se discută sensibilitatea structurală a unui filtru RC real.

În scopul ridicării preciziei AGS, se propun, în capitolul al VI-lea, două metode de calcul al unor noi funcţii de sensibilitate: metoda perturbaţiilor medii şi metoda funcţiilor de sensibilitate de ordinul al doilea. Verificarea efectelor metodelor de creştere a preciziei analizei de sensibilitate este aplicată studiului unui reactor de hidrogenare a benzenului.

Un număr de 80 de referinţe bibiografice dau posibilitatea celor interesaţi să aprofundeze anumite aspecte ale analizei de sensibilitate.

Se impun accentuate cîteva din meritele deosebite ale acestei cărţi:

1. Ea reprezintă prima lucrare ce apare în ţară, destinată analizei de sensibilitate.
2. Importanţa acestui aspect al studiului sistemelor dinamice, fundamentat în automatică, ca un capitol al teoriei conducerii automate, rezidă din faptul că analiza de sensibilitate a început să fie utilizată, relativ recent, în cercetări aprofundate privind comportarea sistemelor de diverse tipuri: mecanice, biologice, ecologice, economice etc.
3. Orientată, îndeosebi, spre cercetarea sistemelor dinamice din ingineria chimică, această monografie reprezintă o îmbinare echilibrată a aparatului matematic şi informatic privind acest domeniu cu rezultatele numerice concrete ale aplicării lui pe mai multe modele.

SILVIA CURTEANU

ION ANGHELACHE
CEZAR AMIRA
GEORGE DAN POPA
VIOREL BRÂNZOI

Posibilităţi de utilizare a metanolului drept component pentru combustibili diesel

C.Z.: 662.753.16:547.261

Au fost elaborate şi testate reţete de combustibili stabili pe bază de motorine—metanol—cosolvenţi. Performanţele combustibililor, stabilite pe banc, sînt comparabile cu cele obţinute la funcţionarea motorului cu motorină, ca atare.

Several formulae for the manufacturing of stable fuels from gas oil—methanol—cosolvent have been elaborated and tested. The performances of the fuels tested on a work bench agree with those obtained on an engine running with gas oil.

Были разработаны и проверены рецепты устойчивых топлив на основе дизельных топлив-метанола-сорастворителей. При испытаниях на стенде эти топлива показали результаты, сравнимые с результатами, полученными при работе мотора на дизельном топливе как таковом.

Folosirea compuşilor organici oxigenaţi de tip alcooli, eteri, esteri drept componenţi pentru combustibili auto constituie o preocupare actuală şi de perspectivă, în condiţiile în care rezervele de ţiţei devin tot mai limitate.

În numeroase ţări s-au declanşat programe naţionale de obţinere şi utilizare a combustibililor neconvenţionali pentru alimentarea motoarelor cu ardere internă [1—4, 7—9]. Firme constructoare de automobile, cunoscute pe plan mondial, sînt angajate în programe vizînd adaptarea motoarelor existente în fabricaţiile de serie, şi realizarea de motoare optimizate, care să permită o funcţionare corespunzătoare şi cu noile tipuri de combustibili.

Interesul pentru utilizarea compuşilor organici oxigenaţi în calitate de componenţi ai combustibilor diesel este justificat de următoarele considerente: reprezintă o nouă cale de economisire a combustibililor clasici de origine petrolieră, în condiţiile în care consumul de motorină a crescut ca urmare a intensificării procesului de dieselizare a vehiculelor; se măreşte disponibilitatea de combustibili lichizi pentru automobile (în unele cazuri obţinuţi din resurse regenerabile); permite reducerea poluării atmosferei prin diminuarea fumului şi a celorlalte noxe din gazele emise.

Conf. dr. ing. ION ANGHELACHE, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti, Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petroliere.
Ing. CEZAR AMIRA şi ing. GEORGE DAN POPA, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.
Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Probleme specifice la utilizarea metanolului şi a amestecurilor de motorine—metanol în motoarele diesel

Alimentarea motoarelor auto diesel cu metanol şi amestecuri de motorine + metanol, în condiţiile în care acestea au fost concepute să funcţioneze numai cu motorină, necesită luarea în considerare a problemelor specifice determinate de proprietăţile fizico-chimice diferite ale metanolului, comparativ cu cele ale motorinei (tabelul 1).

Tabelul 1

PROPRIETĂŢI FIZICO-CHIMICE CARACTERISTICE METANOLULUI ŞI MOTORINEI

Nr. crt.	Caracteristici	Motorină	Metanol
1	Temperatura de fierbere (distilare), °C	350 *	64,85
2	Entalpia de vaporizare, kJ/kg	250—314	11 000
3	Viscozitate la 20°C, cSt	2—7	0,60
4	Puterea calorică, kJ/kg	42 000	19 665
5	Aerul necesar pentru ardere m^3 aer/dm^3 comb. (kg_{aer}/kg_{comb})	8,01(14,05)	3,94 (6,4)
6	Puterea calorică a amestecului kJ/m^3 p_0 = 1,013bar; T = 293,15 K	3 626	3 210
7	Cifra cetanică, CC	40—50	2—5
8	Miscibilitate cu fracţiunile petroliere, în prezenţa apei	—	f. redusă
9	Compoziţie gravimetrică, %:		
	— carbon	86	37,5
	— hidrogen	12	12,5
	— oxigen	2	50

* distilă 80—97%, în volume.

Din analiza datelor prezentate în tabelul 1, rezultă că, între proprietăţile combustibililor comparaţi, există diferenţe importante, care vor influenţa modul de funcţionare a motorului. În consecinţă, adaptarea motoarelor concepute pentru o alimentare numai cu motorină, la funcţionarea normală şi eficientă cu metanol şi amestecuri de motorină + metanol, impune modificări constructive şi de reglare pentru atenuarea unor influenţe negative ale metanolului şi pentru valorificarea unor proprietăţi favorabile ale acestuia. Dintre problemele particulare create de proprietăţile metanolului, se pot menţiona: miscibilitatea redusă a metanolului cu motorina şi posibilitatea de separare a amestecurilor de motorină—metanol, în prezenţa urmelor de apă; întîrzierea mare la autoaprindere a metanolului (CC = 3), în raport cu motorina (CC = = 40—50), amplificată şi de tendinţa de scădere a temperaturii aerului din cilindri, ca urmare a valorii ridicate a entalpiei de vaporizare a metanolului (de circa patru ori mai mare comparativ cu motorina); calităţile de ungere defavorabile determinate de viscozitatea redusă a metanolului, care duc la uzura motorului, intensificată şi de efectul corosiv al metanolului şi al produşilor de ardere ai acestuia; tendinţa de reducere a puterii efective a motorului (puterea calorică a metanolului fiind de circa două ori mai mică decît a motorinei).

Variante de utilizare a metanolului şi a amestecurilor de motorine—metanol în motoarele diesel

Pentru soluţionarea dificultăţilor care apar la alimentarea motoarelor Diesel cu metanol şi amestecuri de motorine + metanol, au fost experimentate următoarele variante [3—6]:

— *folosirea de motoare diesel alimentate cu metanol convertite la aprindere prin scînteie.* Soluţia permite substituirea completă a motorinei cu metanol. Implică, însă, dificultăţi, determinate de necesitatea unei instalaţii cu aprindere electrică, de probleme legate de ungere (o funcţionare anormală a pompei de injecţie şi a injectorului) şi de probleme de coroziune;

— *alimentarea cu doi combustibili („dual fuel").* Metoda oferă posibilitatea înlocuirii parţiale a motorinei cu metanol. Într-o primă variantă, metanolul este introdus în cilindri în amestec cu aerul (amestecul formîndu-se într-un carburator), în timp ce motorina este injectată în cilindri; în a doua variantă, s-a experimentat injecţia separată de metanol şi motorină în camera de ardere (dublă injecţie). Ultima soluţie prezintă dezavantaje legate de necesitatea a două circuite distincte de injecţie. Ca variantă posibilă, a fost cercetată şi metoda injectării metanolului în conducta de aspiraţie.

Dificultăţile menţionate au fost depăşite, parţial, prin utilizarea amestecurilor de motorină—metanol, sub formă de emulsii.

Realizarea unor emulsii stabile de motorină—metanol presupune, însă, folosirea de aditivi în proporţii comparabile cu cele ale metanolului. Deşi în acest caz instalaţia de alimentare a motorului nu necesită modificări, preţul de cost al combustibilului este ridicat, aditivii fiind, în general, produşi scumpi. O altă variantă o constituie prepararea emulsiei de motorine—metanol prin metode mecanice, cu ajutorul unei instalaţii suplimentare de agitare mecanică a componenţilor, prevăzută înainte de injectarea combustibilului în motor şi cît mai aproape de pompa de injecţie. Instabilitatea emulsiilor creează, totuşi, condiţii permanente de intensificare a uzurii şi chiar de gripare a echipamentului de injecţie.

Avînd în vedere dezavantajele variantelor enumerate, în această lucrare s-a studiat posibilitatea de obţinere şi de utilizare a unor combustibili stabili pe bază de motorine—metanol, cu ajutorul unor cosolvenţi. Varianta propusă reprezintă o soluţie avantajoasă, care nu necesită modificări constructive ale motoarelor actuale, acestea putînd funcţiona, atît cu motorină, cît şi cu amestecuri de motorine—metanol—cosolvenţi.

Partea experimentală

Au fost elaborate şi testate reţete de combustibili stabili pe bază de motorine—metanol—cosolvenţi. Performanţele combustibililor elaboraţi s-au stabilit pe motoare pe banc, în raport cu motorina, ca atare. Pentru comparaţie, s-a experimentat şi varianta diesel—carburator, caz în care metanolul s-a introdus în aspiraţia motorului cu ajutorul unui carburator, iar motorina, prin injecţie directă. În vederea verificării funcţionării de durată a motoarelor în prezenţa combustibililor menţionaţi, s-a urmărit efectul corosiv al metanolului din combustibilii de tip motorine + metanol (cu sau fără cosolvenţi), atît prin teste de laborator, cît şi pe motor. În funcţie de combustibilul folosit, s-a stabilit, de asemenea, comportarea uleiului şi influenţa metanolului asupra concentraţiilor de noxe din gazele emise.

S-au determinat costurile estimative pentru un număr de reţete de combustibili stabili de tipul motorine—metanol—cosolvenţi testate pe motoare.

Combustibili stabili pe bază de motorine—metanol—cosolvenţi

Obiectivul principal al lucrării l-a constituit, într-o primă etapă, elaborarea de reţete de combustibili stabili pe bază de motorine—metanol, cu ajutorul unor cosolvenţi de tipul compuşilor organici oxigenaţi. Experimentările efectuate au permis stabilirea unui număr de 9 reţete de combustibili menţionate în tabelul 2. Procentele de metanol + + cosolvenţi în combustibili au variat între 10 şi 30% şi au fost astfel alese încît datele obţinute să se poată compara cu cele rezultate în cadrul variantei diesel—carburator. Interes prezintă şi combustibilii constituiţi din amestecuri de motorine + cosolvenţi (C_1—C_9), a căror stabilitate este comparabilă cu cea a motorinelor (tabelul 2).

Caracteristicile fizico-chimice ale unora dintre combustibilii elaboraţi, sînt prezentate în tabelul 3.

Puterea calorică inferioară şi cifrele cetanice ale combustibililor elaboraţi sînt influenţate sensibil

Tabelul 2

REȚETE DE COMBUSTIBILI AUTO PE BAZĂ DE AMESTECURI DE TIPUL MOTORINE–METANOL–COSOLVENȚI (C) ȘI MOTORINE–COSOLVENȚI (C)

Nr. crt.	Tip de combustibili *	Me—OH + C%, vol.	Me—OH/C
1	Motorină + Me—OH + C_1	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_1 :1/1
2	Motorină + Me—OH + C_2	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_2 :1/2
3	Motorină + Me—OH + C_3	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_3 :1/2
4	Motorină + Me—OH + C_4	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_4 :1/2
5	Motorină + Me—OH + C_5	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_5 :1/1
6	Motorină + Me—OH + C_6	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_6 :1/1
7	Motorină + Me—OH + C_7	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_7 :1/1
8	Motorină + Me—OH + C_8	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_8 :1/2
9	Motorină + Me—OH + C_9	10; 15; 20; 30	Me—OH/C_9 :1/2
	Tip de combustibili **	% cosolvent (C)	
10	Motorină + C_1	10; 15; 20	
11	Motorină + C_2	10; 15; 20	
12	Motorină + C_3	10; 15; 20	
13	Motorină + C_4	10; 15; 20	
14	Motorină + C_5	10; 15; 20	
15	Motorină + C_6	10; 15; 20	
16	Motorină + C_7	10; 15; 20	
17	Motorină + C_8	10; 15; 20	
18	Motorină + C_9	10; 15; 20	

* stabili la temperaturi > 0°C; ** stabili la temperaturi <0°C.

de concentrațiile metanolului și cosolvenților, scăderea valorilor acestor caracteristici fiind în funcție de compoziție.

a. Stabilirea performanțelor combustibililor elaborați

Performanțele unora dintre combustibilii elaborați, s-au determinat atît pe un motor monocilindric (Petter AV-1), cît și pe motoare policilindrice, pe stand (motorul de tip D-115) și în exploatare (încercări pe autovehiculul ARO-243-D).

Caracteristicile constructiv-funcționale ale motoarelor Petter AV-1 și D-115, sînt prezentate în tabelul 4.

În cadrul determinărilor experimentale efectuate în această etapă, au fost testați pe motor trei combustibili obținuți prin următoarele rețete de amestec: motorină + metanol + C_1; motorină + metanol + + C_2; motorină + metanol + C_3. Procentele de metanol + cosolvenți, adăugate în motorină, au fost cuprinse între 10 și 30%.

Determinări pe motorul monocilindric. Experimentările efectuate pe motorul Petter AV-1 (în condiții de turație constantă și sarcină variabilă) au urmărit stabilirea consumului specific de combustibili de tipul menționat (în funcție de proporția de metanol + + cosolvent, de natura cosolventului) și modul de comportare a motorului. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 5. Din analiza datelor, reiese că cel mai redus consum specific s-a înregistrat la funcționarea motorului cu combustibili de tipul motorină + metanol + cosolvent (C_1).

În ceea ce privește modul de comportare a motorului, s-a constatat că funcționarea acestuia a fost normală la concentrații de pînă la 20% (metanol + + cosolvenți) în motorine.

Determinări pe motorul policilindric D-115. În scopul stabilirii modului de comportare pe motoare policilindrice a unor combustibili de tipul motorină + metanol + cosolvenți (cu compoziția și proprietățile fizico-chimice precizate în tabelul 3), testele au fost continuate și pe motorul policilindric D-115.

Pe baza caracteristicilor de turație la sarcină constantă, s-au putut pune în evidență indicii energetici și de economicitate (fig. 1).

Din analiza comparativă a caracteristicilor de turație ridicate în condițiile funcționării motorului cu motorină, ca atare (curba *1*) și cu amestec de motorină + metanol + cosolvent (C_1), la concentrații de metanol + cosolvent de 10, 20 și 30% (curbele *2—4*), se desprind următoarele constatări:

— pentru combustibilii testați, nu s-au pus în evidență diferențe între caracteristicile de turație ridicate, modul de comportare a motorului fiind aproximativ același;

— în condițiile în care debitul de combustibili rămîne constant, a rezultat că, la alimentarea motorului cu motorină + 10%, — 20% și, respectiv, 30% (metanol + cosolvent), puterea se reduce cu 7% și, respectiv, cu 15%, comparativ cu motorina de bază;

— pentru combustibilii de tip motorină cu 10—20% (metanol + cosolvent), curbele de variație a puterii sînt asemănătoare pe întreaga plajă de turație (cu diferențe mici în zona turațiilor de 1 500—1 800 rot./min.; la funcționarea motorului cu 30% (metanol + cosolvenți) în combustibili, curbele obținute prezintă însă o diferențiere netă;

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE MOTORINEI ȘI ALE COMBUSTIBILILOR DE TIPUL MOTORINĂ — METANOL — COSOLVENT (C)

Caracteristici	Motorină	Procentul de metanol + C_1 în amestec				Motorină – metanol – cosolvent (C_2)				Motorină – metanol – cosolvent (C_3)			
		10% vol.	15% vol.	20% vol.	30% vol.	10% vol.	15% vol.	20% vol.	30% vol	10% vol.	15% vol.	20% vol.	30% vol.
Distilare													
— pînă la 300°C, % vol.	81	82,5	83	83	83	73	77	79	81,5	77,5	78,0	78,5	83
— pînă la 300°C, % vol.	91	—	—	—	97	90,5	92	92	93	93	93,5	94	94,5
— final	360	346	347	348	360	—	382	381	381	379	377	375	368
Densitate la 20°C	0,8388	0,8358	0,8351	0,8345	0,8296	0,8312	0,8270	0,8200	0,8163	0,8197	0,8565	0,8612	0,8749
Indice diesel	58	51,2	50,6	49,7	46,5	53,75	52,9	52,09	50,33	48,63	45,23	42,14	37,7
Cifra cetanică*	54	48,09	47,65	47,08	45,74	50	49,3	48,7	47,5	46,3	44,0	42,3	38,1
Culoare Union	3	3,0	3 1/2	3 1/2	3	4	4	4	3 1/2	3 1/2	3 1/2	3 1/2	3 1/2
Cifra de iod, % g iod/100 g	2,0	2,3	2,3	2,3	2,0	2,6	2,5	2,4	2,2	2,6	2,5	2,4	2,3
Punct de inflamabilitate, °C	67	−23	−24	−23	−23	−24	−24	−24	−24	−27	−27	−27	−27
Punct de congelare, °C	−27	2	2	4	2	sub −4	sub −4	sub −4	sub −4	sub −3	sub −3	sub −3	sub −3
Viscozitate la 20°, CSt	3,83/1,3	3,77	3,87	3,79	3,78	3,43	3,16	2,63	2,13	3,3	3,17	3,05	2,6
Aciditate organică, mg KOH/g	3,16	3,7	3,98	5,2	5,8	3	3	2,9	2,8	—	—	—	—
Aciditate minerală și alcalinitate	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
Putere calorică inferioară, kJ/kg	41 826	41 500	41 071	39 582	38 779	42 646	42 114	41 658	39 565	41 009	39 738	38 468	35 927
Sulf total, %	0,16	0,18	0,18	0,18	0,16	0,2	0,15	0,2	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1
Cenușă, %	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	0,0004	0,0003	0,0019	0,002	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
Apă, %	lipsă	0,08	0,13	0,16	0,22	urme	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Coroziune pe lama de Cu	1 *a*	1 *a*	1 *a*	1 *a*	1 *a*	1a	1a	1a	1b	1a	1a	1a	1a

* cifra cetanică a fost calculată pe baza indicelui diesel.

Tabelul 4

CARACTERISTICI CONSTRUCTIV-FUNCȚIONALE ALE MOTOARELOR PETTER AV-1 și D-115

Caracteristici	Motor monocilindric Petter AV-1	Motor policilindric D-115
Alezaj, mm	80	95
Cursă, mm	110	110
Turație, rot./min.	1 500	2 400 (max)
Putere, kW	3,67	29,44 (la 2 400 rot./min)
Raport comprimare	19 : 1	—
Moment cuplu motor max. daN m	—	13,5 (la 1 500 rot/min)
Presiune de injecție, N/m²	—	$225{,}6 \cdot 10^5$
Presiune medie efectivă, N/m²	—	$6{,}28 \cdot 10^5$
Solicitare mecanică, kW/m²	—	1 380

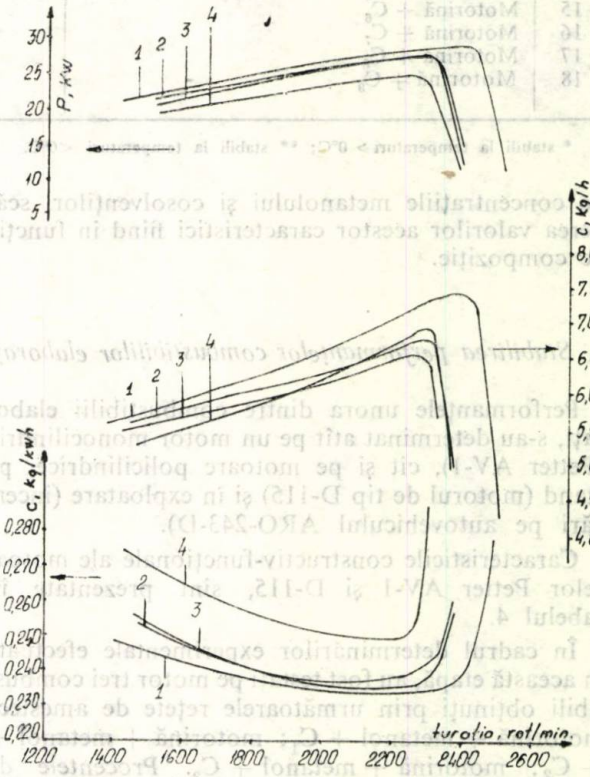


Fig. 1*a*. Caracteristicile de turație la sarcină constantă: *1* — motorină; *2* — motorină + 10% (metanol + cosolvent); *3* — motorină + 20% (metanol + cosolvent); *4* — motorină + 30% (metanol + cosolvent).

— consumurile orare de combustibili înregistrate la funcționarea cu amestecuri de motorină — metanol — cosolvent sînt mai reduse în medie cu 5% pentru procente de 10 și 20% (metanol + + cosolvent) în combustibil și cu 8% în cazul amestecurilor ce conțin 30% (metanol + cosolvent);

— rezultatele prezentate sînt puse în evidență mai bine cu ajutorul curbelor de consum specific.

Tabelul 5

CREŞTEREA CONSUMULUI SPECIFIC DE COMBUSTIBILI %, LA FUNCŢIONAREA MOTORULUI PETTER AV-1 CU AMESTECURI DE TIPUL MOTORINĂ – METANOL – COSOLVENŢI, COMPARATIV CU MOTORINA DE BAZĂ

Regimul funcţional al motorului, turaţie: 1 500 rot/min	% Metanol + cosolvent (C_1) în amestec				% Metanol + cosolvent (C_2) în amestec				% Metanol + cosolvent (C_3) în amestec			
	10	15	20	30	10	15	20	30	10	15	20	30
Putere: 2,21 kW	3,0	4,2	6,0	10	1,5	2,5	4,1	*)	4,1	5,0	7,7	**)
Putere: 2,94 kW	4,1	5,3	7,4	12	2,0	3,2	5,3	*)	5,0	6,2	8,7	**)
Putere: 3,67 kW	4,5	5,7	7,8	12,9	2,5	3,8	6,1	*)	5,6	7,0	9,4	**)

* gripare duză injector; ** funcţionare necorespunzătoare a motorului.

Dacă pentru dozaje de 10 şi 20% (metanol + cosolvent) în amestec curbele de consum specific sînt foarte apropiate de cele realizate la funcţionarea cu motorină ca atare (dar cresc cu 3% la turaţia de cuplu maxim), în cazul funcţionării motorului cu 30% (metanol + cosolvent) se poate remarca un consum specific de combustibil mai mare în medie cu 7% decît cel înregistrat la funcţionarea motorului cu motorină ca atare.

Consumurile energetice orare (*Qe*) şi consumurile energetice specifice (*ge*) determinate pe caracteristica de turaţie la sarcină totală sînt redate în figura 1*b*.

Aşa cum se poate remarca, comparativ cu motorina de bază, la funcţionarea motorului cu amestecuri de motorină + metanol + cosolvent, consumurile energetice orare scad cu 7,5% pentru 10% (metanol + cosolvent), şi cu 13%, pentru 30% (metanol + cosolvent).

Din figura 1*b* se poate observa, de asemenea, că valorile consumurilor energetice specifice obţinute la funcţionarea motorului cu 10 şi 20% (metanol + + cosolvent) sînt cu 2,5 şi, respectiv, 3,4% mai scăzute faţă de cele înregistrate la funcţionarea motorului cu motorina ca atare şi cu mult mai ridicate la funcţionarea motorului cu 30% (metanol + + cosolvent) în combustibil.

Aceste constatări sînt în concordanţă şi cu randamentele energetice care, pentru dozaje de 10—20% (metanol + cosolvent) în motorină, care prezintă valori mult mai ridicate decît în cazul funcţionării cu motorina de bază.

La funcţionarea motorului cu un amestec de 30% (metanol + cosolvent), randamentul energetic se situează sub valorile constatate în cazul funcţionării motorului cu motorina ca atare (cu excepţia zonei de turaţie 2 000—2 200 rot./min.).

Rezultatele obţinute, coroborate cu dificultăţile întîmpinate la pornirea motorului cu motorine ce conţin peste 20% metanol + cosolvent, la temperatura mediului ambiant, au dus la concluzia că, în cazul combustibililor de tipul elaborat, procentele de metanol + cosolvenţi în motorine trebuie limitate la o valoare de maximum 20%.

Paralel cu determinările pe stand, s-a trecut şi la testarea posibilităţii de utilizare a combustibililor de tip motorine + metanol + cosolvenţi în motoarele diesel, în condiţii de exploatare.

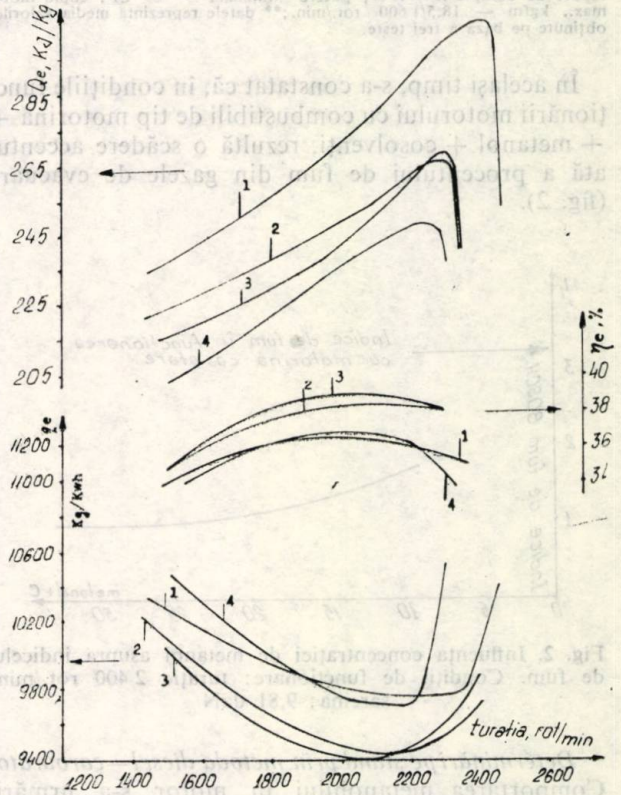


Fig. 1*b*. Caracteristicile de turaţie la sarcină constantă: *1* — motorină; *2* — motorină + 10% (metanol + cosolvent); *3* — motorină + 20% (metanol + cosolvent); *4* — motorină + 30% (motorină + cosolvent)

b. Determinări pe motoare în exploatare. Testarea modului de comportare a combustibililor de tip motorină — metanol — cosolvenţi în condiţii de exploatare, s-a efectuat pe un autovehicul ARO-243-D.

Drept combustibili, s-au folosit amestecuri de motorină + 15% (metanol + cosolvenţi), cu caracteristicile prezentate în tabelul 3 (reţetele *1* şi *2*).

Experimentările, realizate pe autovehiculul ARO-243-D la viteze stabilizate de 50 km/h şi, respectiv, 70 km/h, (pe acelaşi tronson de drum), au dus la rezultatele menţionate în tabelul 6.

Din comportarea consumurilor orare de combustibili de tipul menţionat, cu cele înregistrate la funcţionarea cu motorină ca atare a rezultat o uşoară creştere a consumului (de 4—5%).

Tabelul 6

CREŞTEREA CONSUMULUI ORAR DE COMBUSTIBIL LA FUNCŢIONAREA MOTORULUI ARO-243-D * CU MOTORINĂ + 15% (METANOL + COSOLVENŢI), COMPARATIV CU MOTORINA DE BAZĂ

Metanol + cosolvent în combustibil	Creşterea consumului de combustibil, %**	
	50 km/h	70 km/h
15% (Me—OH + C_1)	4,25%	4,35%
15% (Me—OH + C_2)	5,00%	5,00%

* caracteristici tehnice ale motorului diesel ARO-243 D (D-127): patru cilindri în linie, patru timpi, cu injecţie directă; cilindree — 3 119 cm³; raport de compresie — 17:1; putere nominală — 63 CP; cuplu motor max., kgfm — 18,5/1 600 rot./min.;** datele reprezintă media valorilor obţinute pe baza a trei teste.

În acelaşi timp, s-a constatat că, în condiţiile funcţionării motorului cu combustibili de tip motorină + + metanol + cosolvenţi, rezultă o scădere accentuată a procentului de fum din gazele de evacuare (fig. 2).

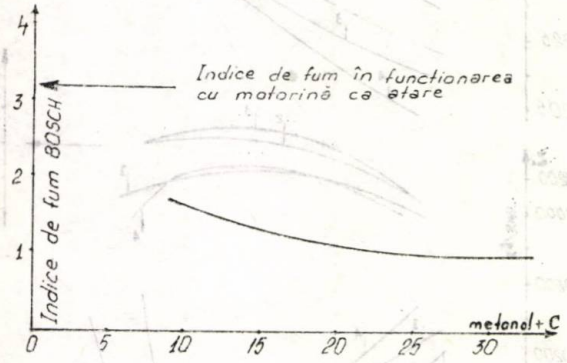


Fig. 2. Influenţa concentraţiei de metanol asupra indicelui de fum. Condiţii de funcţionare: turaţie 2 400 rot./min; sarcina: 9,81 daN

Determinări pe stand prin metoda diesel—carburator

Comportarea metanolului în motor s-a urmărit şi prin varianta diesel-carburator. Determinările s-au efectuat pe motorul policilindric diesel, de tip D-115 — modificat, ale cărui caracteristici au fost prezentate în tabelul 4. Avînd în vedere solubilitatea foarte redusă a metanolului în motorină, alcoolul s-a introdus în aspiraţia motorului cu ajutorul unui carburator. Schema motorului cu adaptările corespunzătoare scopului propus este prezentată în figura 3. Standul a fost prevăzut cu o aparatură adecvată, care să permită determinarea şi înregistrarea parametrilor de funcţionare a motorului (presiuni, temperaturi, turaţie etc.).

Experimentările au urmărit stabilirea influenţei metanolului asupra economicităţii motorului. În acest context, s-a verificat modul de funcţionare a motorului cu diferite procente de metanol şi motorină, urmărindu-se, totodată, şi influenţa încălzirii carburantului sau a aerului asupra performanţelor energetice ale motorului. Proporţia maximă de metanol introdusă în motor a fost de 37%.

Variaţia consumurilor specifice, a consumurilor energetice specifice şi a randamentelor energetice,

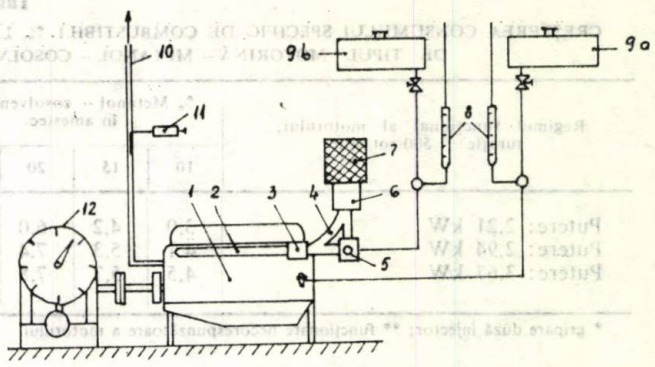


Fig. 3. Standul de încercări pe motorul policilindric D-115: *1* — motorul D-115; *2* — colector de admisie; *3* — dispozitiv pentru încălzirea amestecului aer-metanol; *4* — clapetă by-pass; *5* — carburator; *6* — dispozitiv pentru încălzirea aerului de admisie; *7* — filtru de aer; *8* — dispozitiv pentru măsurarea consumului de carburant; *9a* — rezervor de motorină; *9b* — rezervor de metanol; *10* — conductă de evacuare; *11* — fummetru Bosch; *12* — frînă hidraulică.

în funcţie de procentele de metanol introduse în aspiraţia motorului, sînt prezentate în figura 4 *a*, *b*. Din datele prezentate în figura 4 *a*, a reieşit că metoda diesel-carburator este neavantajoasă din punctul de vedere al performanţelor motorului, comparativ cu funcţionarea acestuia cu motorină sau cu amestecuri de motorină — metanol—cosolvenţi. Experimentările efectuate pe banc prin metoda diesel-carburator au indicat creşteri ale consumului de combustibil cu circa 35—45%, faţă de varianta în care s-au folosit combustibili omogeni de tip motorină + metanol + cosolvenţi (C_1, C_2).

În acelaşi timp, s-a constatat că în condiţiile alimentării motorului cu metanol în aspiraţie, în procente mai mari de 20%, pornirea acestuia este deosebit de dificilă (ca urmare a scăderii accentuate a cifrelor cetanice ale amestecurilor de combustibili). Impedimentul a putut fi depăşit prin efectuarea pornirii numai cu motorină, după care s-a trecut pe debitarea de metanol.

Performanţele energetice au putut fi îmbunătăţite prin încălzirea suplimentară a amestecurilor de aer — metanol în galeria de admisie a motorului. O creştere cu 40°C a temperaturii amestecului de aer—

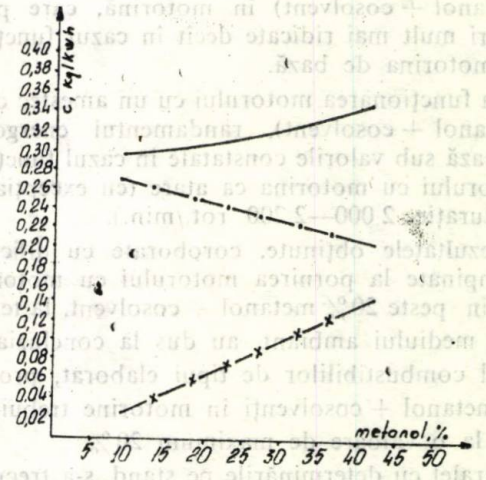


Fig. 4 *a*. Variaţia consumurilor specifice în funcţie de procentul de metanol. Condiţii de funcţionare a motorului: turaţia 2 400 rot./min; sarcina — 9,81 daN:
—●— consum specific motorină; —×— consum specific metanol; ——— consum specific total (motorină + metanol).

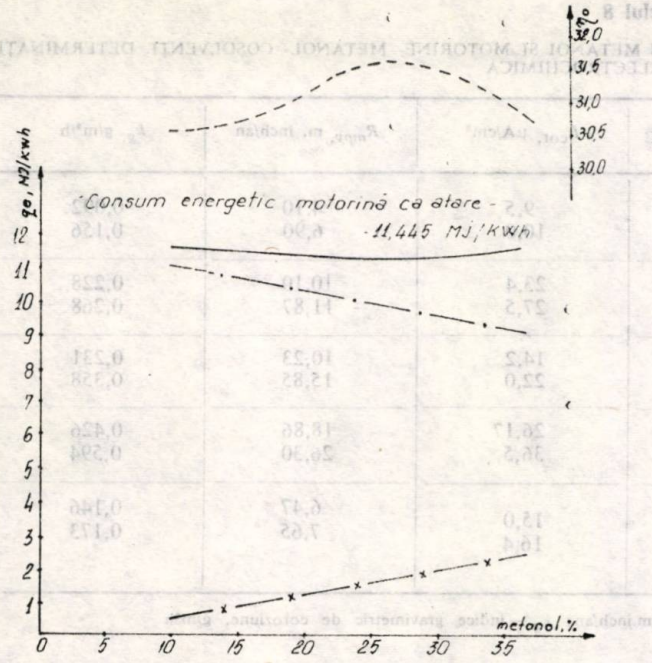


Fig. 4*b*. Variaţia consumurilor energetice specifice şi a randamentului energetic în funcţie de procentul de metanol introdus în aspiraţia motorului. Condiţii de funcţionare: turaţie: 2 400 rot/min; sarcină: 9,81 daN.
—·—·— consum energetic motorină; —×—×— consum energetic metanol; ——— consum energetic total (motorină + metanol).

metanol, a determinat, astfel, o ameliorare a performanţelor energetice ale motorului cu circa 12% (ca urmare a îmbunătăţirii randamentului termic).

Luînd în considerare factorii funcţionali şi energetici, s-a determinat că procentul de metanol introdus în motor poate fi de maximum 20%.

Metoda diesel-carburator s-a dovedit neavantajoasă şi datorită uzurii şi coroziunii pronunţate a pieselor în mişcare, care se găsesc în contact nemijlocit cu amestecul combustibil, aşa cum se va menţiona în continuare.

b. Determinarea efectului corosiv al metanolului şi al amestecurilor de motorine—metanol

Experimentările realizate în acest scop şi-au propus să evidenţieze în ce măsură metanolul ca atare şi sub formă de amestecuri de motorină—metanol—cosolvent are o acţiune corosivă asupra unor piese componente ale motoarelor auto diesel.

Pentru stabilirea efectului metanolului, s-au luat în considerare ambele soluţii de utilizare a alcoolului în motorul Diesel, şi anume: metoda diesel—carburator şi metoda alimentării cu amestecuri omogene de tipul motorină—metanol—cosolvenţi.

Testarea s-a realizat atît în condiţii de laborator (teste gravimetrice, electrochimice, studii metalografice), cît şi în condiţii de lucru pe motor. În continuare, se prezintă principalele observaţii desprinse din determinările efectuate:

Testele de coroziune gravimetrice efectuate asupra unor epruvete prelevate din piese ale unui motor auto-diesel, în condiţii de lucru prezentate anterior [1, 2], au dus la următoarele constatări:

— în cazul epruvetelor prelevate din corpul injectorului, pompa de injecţie, segmenţi, supape de admisie, cămaşă cilindru, imersate în metanol (la temperatura camerei şi după 110 zile de imersare), coroziunea este nedecelabilă macroscopic. Prin studiul metalografic, cu ajutorul microscopului optic, s-au putut evidenţia, totuşi, eroziuni ale suprafeţelor cercetate;

— un efect corosiv pronunţat al metanolului s-a evidenţiat în cazul epruvetelor prelevate din piston, carburator, pompă de benzină, difuzor;

— în aceleaşi condiţii de lucru, epruvetele confecţionate din policlorură de vinil au căpătat o culoare albicioasă, iar cele din materiale de tipul cauciucului nitrilic s-au dizolvat parţial în metanol, căpătînd un aspect semigelatinos şi lipicios. Modificări s-au remarcat şi în cazul membranelor şi conductelor de cauciuc. În tabelul 7, se prezintă parametrii de coroziune şi aspectul suprafeţelor unor epruvete prelevate din piston şi carburator imersate în metanol (fig. 5).

Teste de coroziune electrochimice. Efectul corosiv al metanolului şi al amestecurilor de motorină—metanol (cu sau fără cosolvenţi), asupra unor epruvete prelevate din piese ale motorului s-au pus în evidenţă şi prin intermediul parametrilor de coroziune, determinaţi prin metode electrochimice (tabelul 8).

Din analiza datelor prezentate în tabelul 8, se remarcă faptul că intensitatea curentului de coroziune creşte cu concentraţia de metanol şi cu temperatura. În acelaşi timp, observaţiile macroscopice ale suprafeţelor supuse testării au evidenţiat producerea pittingului.

Tabelul 7

PARAMETRII DE COROZIUNE PENTRU EPRUVETE PRELEVATE DIN PISTON, IMERSATE ÎN METANOL ANHIDRU ŞI META NOL + APĂ DETERMINAŢI PRIN METODA GRAVIMETRICĂ (LA TEMPERATURA MEDIULUI AMBIANT)

Det. nr.	Timp, zile	Me—OH anhidru			Me—OH + 5HO$_2$		
		Δm,%	$I_{cor.}$	P	Δm,%	$I_{cor.}$	P
1	16	0,03	0,0027	0,0088	—	—	—
2	33	1,89	0,0881	0,2856	0,69	0,1250	0,4047
3	64	7,63	0,1831	0,5939	8,52	0,2043	0,6623
4	93	12,51	0,2229	0,7227	14,10	0,2326	0,7542
5	133	19,99	0,2304	0,7472	21,21	0,2447	0,7937

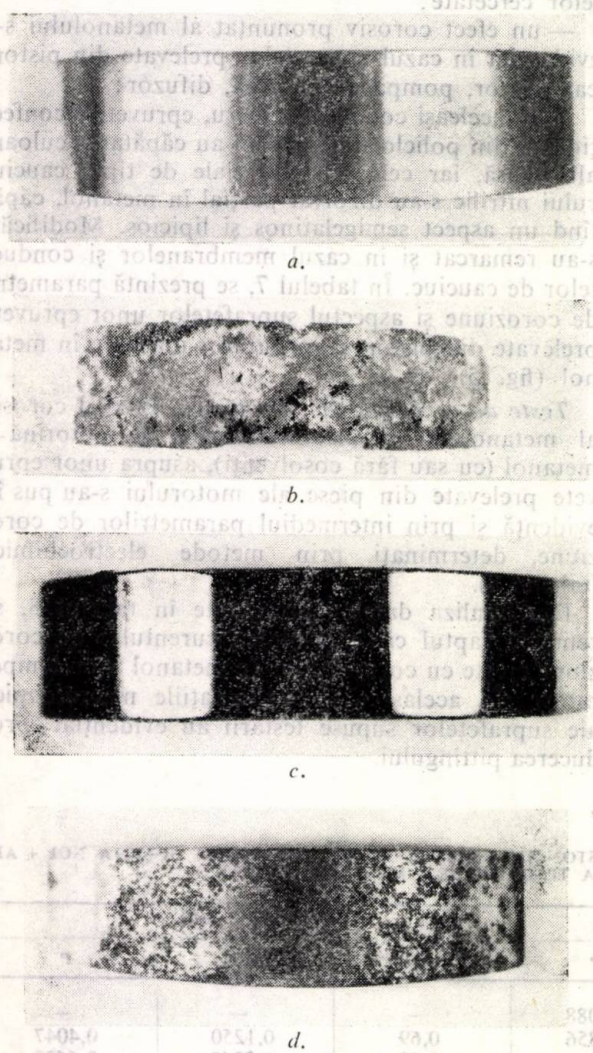
Δm % — procent de pierdere în greutate; $I_{cor.}$ — indice gravimetric, g/m^{2}h; P — indice de penetraţie ($V_{cor.}$ 8,76/d).

Tabelul 8

PARAMETRII DE COROZIUNE PENTRU EPRUVETE IMERSATE ÎN METANOL ŞI MOTORINE–METANOL–COSOLVENŢI, DETERMINAŢI PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ

Epruvete	Combustibili	Temperatură, 0°C	I_{cor}, μA/cm²	R_{mpy}, m. inch/an	k_g, g/m²/h
Piston	Me–OH anh.	20	9,5	4,10	0,092
	Me–OH + 5% H_2O		10,0	6,90	0,156
	Me–OH anh.	55	23,4	10,10	0,228
	Me–OH + 5% H_2O		27,5	11,87	0,268
Carburator	Me–OH anh.	20	14,2	10,23	0,231
	Me–OH + 5% H_2O		22,0	15,85	0,358
	Me–OH anh.	55	26,17	18,86	0,426
	Me–OH + 5% H_2O		36,5	26,30	0,594
Piston Carburator	Motorină + 15% Me–OH + 15% Cosolvent	75	15,0 16,4	6,47 7,65	0,146 0,173

I_{cor} — curentul de coroziune μA/cm²; R_{mpy} — indice de penetraţie, m.inch/an; k_g — indice gravimetric de coroziune, g/m²h



a

b

c

d

Fig. 5. Aspectul macroscopic al epruvetelor prelevate din piston şi carburator imersate în metanol, la temperatura mediului ambiant:

a — epruvetă piston (aspect iniţial); *b* — epruvetă piston (aspect după 175 zile de imersare în metanol); *c* — epruvetă carburator (aspect iniţial); *d* — epruvetă carburator (aspect după 292 de zile de imersare în metanol).

Teste în condiţii de lucru pe motor. Efectul de uzură al metanolului s-a urmărit şi în cadrul testelor de anduranţă realizate pe un motor monocilindric de tip Petter AV-1*.

Regimul de funcţionare a motorului a fost cel prevăzut în STAS-9690-75. Introducerea metanolului în motor s-a efectuat atît prin metoda diesel-carburator, cît şi prin varianta cu combustibili stabili de tip motorină–metanol–cosolvenţi.

Rezultatele măsurătorilor privind starea de uzură a cuplelor de frecare (piston-segmenţi-cilindru) pentru cele două tipuri de teste, sînt prezentate în tabelul 9. Aşa cum se poate remarca din tabelul 9,

Tabelul 9

GRADUL DE UZURĂ A UNOR PIESE ALE MOTORULUI PETTER AV-1 LA FUNCŢIONAREA CU MOTORINĂ + METANOL (METODA DIESEL-MOTOR) ŞI CU MOTORINĂ-METANOL-COSOLVENT (C_1), COMPARATIV CU MOTORINA DE BAZĂ (DUPĂ 720 h DE FUNCŢIONARE)

Piese cercetate	Funcţionare cu motorină +15% metanol (motor diesel–carburator)	Funcţionare cu motorină +15% (metanol + cosolvent C_1)
	grad de uzură, %	grad de uzură, %
Cilindru motor	creşte cu 42	creşte cu 22
Cuzineţi	creşte cu 100	scade cu 15
Segmenţi	creşte cu 139	scade cu 18
Fantă segmenţi	creşte cu 219	scade cu 47

comparativ cu motorina ca atare, în cazul cînd metanolul a fost introdus în motor prin metoda diesel–carburator, au rezultat uzuri pronunţate ale pieselor inspectate. Pentru varianta în care motorul a funcţionat cu motorină–metanol–cosolvenţi, uzu-

* Se consideră că efectul global de uzură pus în evidenţă se datoreşte contribuţiei a doi factori, a căror pondere este dificil de stabilit, şi anume: caracterului corosiv şi calităţilor defavorabile de ungere ale metanolului.

Tabelul 10

COSTURILE ESTIMATIVE ALE UNOR COMBUSTIBILI PE BAZĂ DE MOTORINĂ–METANOL–COSOLVENȚI

Nr. crt.	Component combustibil	Preț unitar, lei/t	Rețeta 1		Rețeta 2		Rețeta 3	
			combustibil de tipul: motorină (85%), metanol (7,5%), C_1 (7,5%)		combustibil de tipul: motorină (85%), metanol (5%), C_2 (10%)		combustibil de tipul: motorină (85%), metanol (5%), C_3 (10%)	
			kg/t	lei	kg/t	lei	kg/t	lei
1	Motorină	2 700	854,4	2 306,8	861,6	2 326,3	836,7	2 259
2	Metanol	1 170	71,3	83,4	48,0	56,2	46,5	54,4
3	Cosolvent C_1	6 780	74,3	503,8				
4	Cosolvent C_2	4 500			90,4	361,6		
5	Cosolvent C_3	2 500					116,8	293
	Cost total combustibil, lei/t			2 894		2 744,6		2 605,4

rile sînt în general comparabile, sau chiar inferioare celor evidențiate în determinarea cu motorină.

Informații asupra stării de uzură a cuplei de frecare piston—segmenți—cilindru s-au putut obține și prin urmărirea consumului mediu orar de ulei. Comparativ cu consumul de ulei la funcționarea cu motorina ca atare, în cazul cînd motorul a funcționat cu motorina + 15% metanol (metoda diesel-carburator), consumul mediu de ulei a crescut cu 140% (de la $12,5\% \cdot 10^{-3}$ la $30,25 \cdot 10^{-3}$ kg/h) (fig. 6).

În schimb, la utilizarea combustibililor stabili de tip motorină + 15% (metanol + cosolvent C_1) s-a obținut o scădere a consumului de ulei cu 31% comparativ cu încercarea de referință (de la $12,5 \cdot 10^{-3}$ la $8,66 \cdot 10^{-3}$ kg/h).

Referitor la modul de comportare a uleiului pe baza analizelor de laborator, s-a putut aprecia că, în general, proprietățile uleiului nu au fost afectate de prezența metanolului în camera de ardere.

Pentru un număr de combustibili de tipul motorine + 15% (metanol + cosolvent), testați pe motor, în condiții de banc și exploatare, s-au determinat costurile de producție (tabelul 10).

Din tabelul 10, se poate remarca faptul că pentru un număr de rețete de combustibili testate pe motor de tip motorine + 15% (Me—OH + cosolvenți) costurile estimative variază între 2 605—2 900 lei/t, fiind apropiate de cel al motorinei, ca atare (2 700 lei/t).

Concluzii

Au fost elaborate trei rețete de combustibili stabili pe bază de motorine + metanol + cosolvenți. Testele realizate în vederea stabilirii performanțelor combustibililor elaborați, pe motoare în condiții de banc, au evidențiat avantajele variantei propuse în lucrare, comparativ cu metodele cunoscute de utilizare a metanolului în alimentarea motoarelor auto diesel.

Dintre acestea, se pot enumera următoarele: motoarele ce echipează vehiculele actuale nu necesită modificări constructive iar performanțele combustibililor, comportarea lor în motor, consumul de

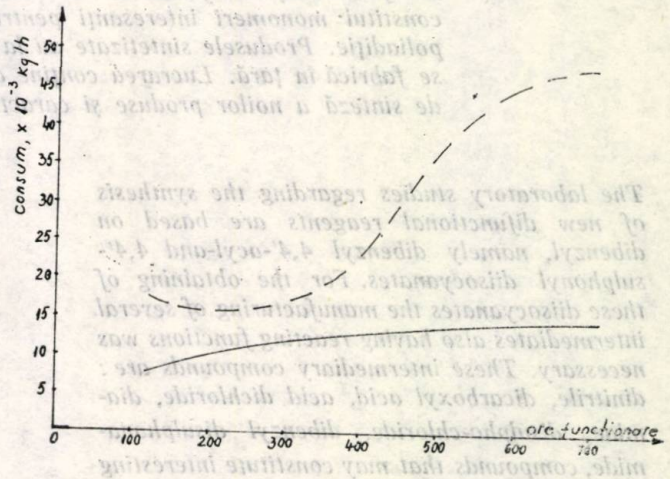


Fig. 6. Consumul mediu de ulei la funcționarea motoruui Petter AV-1 cu motorină + 15% metanol (metoda diesel-carburator) comparativ cu motorina ca atare:
——— alimentare cu metanol ca atare; — — — alimentare cu motorină + 15% metanol (metoda diesel–carburator).

ulei, uzura pieselor etc. sînt comparabile cu cele obținute la funcționarea motorului cu motorină ca atare.

În vederea confirmării rezultatelor obținute, se impune extinderea studiului comportării combustibililor elaborați și pe motoare în condiții de exploatare.

Bibliografie

1. ANGHELACHE, I., „Benzine auto din petrol și din surse nepetroliere", Ed. Tehnică, București, 1986.
2. GUIBET, J. C. și CHAUVEL, A., „Utilisation de produits organiques oxygenés comme carburants et combustibles dans les moteur", Ed. Technip, Paris, 1982.
3. NEDELCU, D., Contribuții privind funcționarea unui motor cu aprindere prin comprimare, cu injecție de emulsie de motorină–metanol. Teză de doctorat, București, 1985.
4. POPA, G. D. și AMIRA, G., Carburanți pe bază de benzine–motorine–alcooli, lucrare nepublicată, 1986—1987.
5. POPA, M. D., Cercetări în legătură cu folosirea metanolului drept combustibil pentru motorul cu aprindere prin comprimare. Teză de doctorat, București, 1982.
6. TURCOIU, T., BONCOIU, J. și TIME, A., Echipamente de injecție pentru motoare cu ardere internă, Ed. Tehnică, București, 1987.
7. * * * Symposium international sur les carburants alcoolisés, Paris, oct. 1986.
8. * * * Petrole Informations, nr. 1627, oct., 1986.
9. * * * Petrole et tehniques, nr. 335, sept-.-oct., 1987.

Intrat în redacție: 24.IX.1988

VALENTINA ŢĂRANU

Sinteza 4,4′-acil şi a 4,4′-sulfonildiizocianaţilor de dibenzil

C.Z.: 547.55:547.636.2

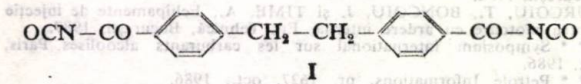
Sînt prezentate cercetările de laborator efectuate în vederea sintetizării de noi produse difuncţionale reactive conţinînd ca unitate de bază dibenzilul, şi anume 4,4'-acil şi 4,4'-sulfonildiizocianaţii de dibenzil. Pentru realizarea acestor diizocianaţi, a fost necesară obţinerea unei serii de compuşi intermediari conţinînd, de asemenea, funcţii reactive şi anume: dinitrilul, acidul dicarboxilic, diclorura acidă, diamida, disulfoclorura, disulfonamida de dibenzil, compuşi care pot ei înşişi constitui monomeri interesanţi pentru reacţii de policondensare sau poliadiţie. Produsele sintetizate au la bază 4,4'-diaminodibenzilul care se fabrică în ţară. Lucrarea conţine descrierea riguroasă a condiţiilor de sinteză a noilor produse şi caracterizarea acestora.

The laboratory studies regarding the synthesis of new difunctional reagents are based on dibenzyl, namely dibenzyl 4,4'-acyl-and 4,4'-sulphonyl diisocyanates. For the obtaining of these diisocyanates the manufacturing of several intermediates also having reacting functions was necessary. These intermediary compounds are: dinitrile, dicarboxyl acid, acid dichloride, diamide, disulpho-chloride, dibenzyl disulphonamide, compounds that may constitute interesting monomers for polycondensation and polyaddition reactions. The synthesized products are based on 4,4'-diaminodibenzyl which has been manufactured in our country. The paper gives a thorough description of the synthesis conditions for the new products and their characterization.

Представлены лабораторные исследования, выполненные с целью синтеза новых реакционноспособных дифункциональных продуктов, содержащих дибензил как основную группировку, а именно 4,4'-ацил- и 4,4'-сульфонилдибензилдиизоцианатов. Для получения этих диизоцианатов было необходимо осуществление синтеза ряда промежуточных продуктов, которые также содержат реакционноспособные функции, а именно дибензил-динитрила,-дикарбоновой кислоты,-дихлорангидрида,-диамида,-дисульфохлорида,-дисульфонамида; сами эти вещества могут быть интересными мономерами в реакциях поликонденсации или полиприсоединения. В основе синтезированных продуктов лежит производимый в стране 4,4'-диаминодибензил. Работа содержит точное описание условий синтеза новых продуктов и их характеристик.

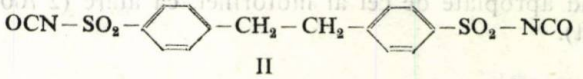
Articolul cuprinde descrierea condiţiilor de sinteză a doi diizocianaţi aromatici noi şi anume 4,4'-acildiizocianatul de dibenzil (I) şi 4,4'-sulfonildiizocianatul de dibenzil (II), pornind de la 4,4'-diaminodibenzil, materie primă accesibilă, care se produce industrial în ţara noastră.

Odată cu sinteza produselor (I) şi (II) a fost obţinută o serie de intermediari conţinînd structura dibenzil, care constituie produse importante cu utilizări potenţiale:



I

Chim. VALENTINA ŢĂRANU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.



II

Studii referitoare la acilizocianaţi [1] şi la sulfonilizocianaţi [2] au pus în evidenţă activarea pronunţată a grupei —NCO de către grupările vecine, carbonil şi sulfonil, acceptoare de electroni.

Comportarea chimică a fiecăreia din aceste clase de compuşi are un anumit specific, care se conturează mai complet prin contribuţia fiecărui caz particular inclus în această clasă.

Atît studiile de difracţie cu raze X [3] cît şi determinările fizico-mecanice efectuate la compuşii poliuretanici avînd drept componentă diizocianică 4,4'-dibenzildiizocianatul [4], au evidenţiat compor-

tarea deosebită a acestui diizocianat, comparativ cu a omologului său inferior și anume, 4,4'-difenilmetandiizocianatul.

În această lucrare se prezintă sinteza de noi diizocianați conținînd unitatea dibenzilică în scopul lărgirii gamei de diizocianați cu proprietăți deosebite, necesari obținerii de polimeri.

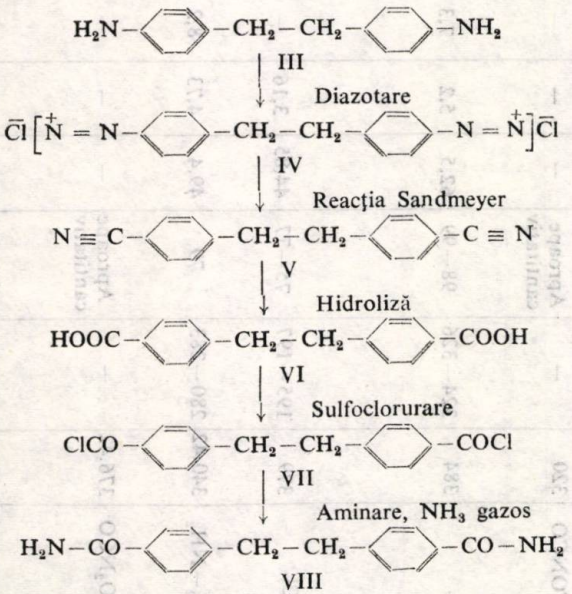
Partea experimentală

4,4'-Acildiizocianatul de dibenzil a fost preparat prin metoda Speziale [5] de condensare a amidei corespunzătoare cu clorură de oxalil.

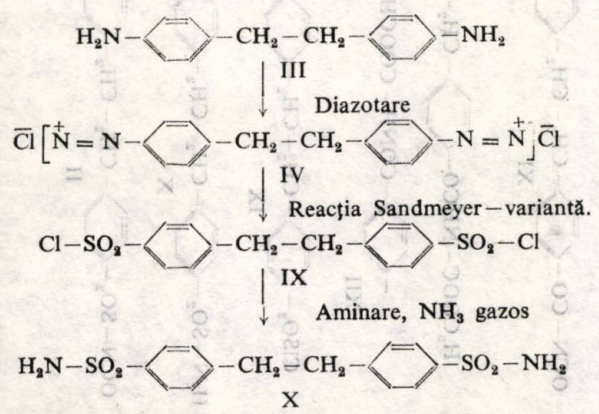
4,4'-Sulfonildiizocianatul de dibenzil a fost preparat prin metode de fosgenare a disulfonamidei corespunzătoare [6].

Ca substanță de plecare, atît pentru acilizocianatul (I), cît și pentru sulfonilizocianatul (II) a fost utilizat 4,4'-diaminodibenzilul (III).

În schemele *A* și *B*, sînt ilustrate secvențele de reacții prin care s-au obținut 4,4'-diamidodibenzil și 4,4'-sulfonamidodibenzil (VIII și X).



Schema *A*. Obținerea 4,4'-diamidodibenzilului.



Schema *B*. Obținerea 4,4'-sulfonamidodibenzilului.

Intermediarii 4,4'-diamidodibenzil, 4,4'-*clorsulfonildibenzil*, 4,4'-disulfondiamida de dibenzil, precum și produsul final acil uretanic și sulfonildiizocianatul, nu au fost menționați în literatură.

4,4'-Diaminodibenzilul (III) a fost purificat prin recristalizare din etanol—apă 1:1 după ce a fost refluxat circa 1 oră cu cărbune animal. Rezultă plăcuțe argintii cu punct de topire 139—140°C, (lit. 135—137°C) [7].

Cantitatea de 0,25 moli din produsul (III), prin metoda cunoscută din literatură [7], a fost transformată în sare de diazoniu (IV), forma clorhidrat. Obținerea dinitrililor prin reacția Sandmeyer este de asemenea menționată în literatură, dar pentru alți nitrili aromatici [8], nu și pentru produsul (V), pentru care a trebuit să se adapteze metoda. Purificarea dinitrilului brut a fost realizată prin extracții, în instalații Soxhlet, cu cloroform (600 ml); din soluțiile cloroformice, după ce au fost concentrate pe baie de apă, prin distilare, a rezultat dinitrilul solid, brut, care a fost purificat prin sublimare la temperaturi peste 180°C în vid de 2 mm Hg.

Acidul 4,4'-dibenzildicarboxilic (VI) a fost preparat prin hidroliza bazică, în soluție alcoolică, a produsului (V) descris anterior. Produsul (VI) reacționat cu clorură de tionil, a condus la 4,4'-clorcarbonildibenzil (VII), care a fost dizolvat în benzen anhidru, și care prin barbotare cu amoniac gazos, prin luarea de măsuri de precauție împotriva umidității atmosferice și prin răcire cu zăpadă carbonică, a condus la produsul (VIII).

4,4'-Acildibenzilizocianatul (I) a fost obținut după metoda Speziale și Smith [5]. Cantitatea de 5,36 g din produsul (VIII) (0,02 moli) s-a adăugat în 30 ml dicloretan. În această suspensie s-au picurat 5,08 ml (0,06 moli) clorură de oxalil în exces și s-a încălzit la reflux pînă cînd s-a produs o solubilizare totală a produsului inițial de diamidă. Randamentul în acilizocianat este aproape cantitativ, reacția durînd 4 ore. Din cauza reactivității foarte mari a acilizocianatului obținut, acesta a fost transformat în produsul acil uretanic prin adăugarea unei cantități de alcool metilic în mic exces față de calculul stoichiometric, produs de asemenea caracterizat în tabelul 1.

În scopul sintezei 4,4'-disulfonildiizocianatului de dibenzil (II) a fost necesar să se obțină 4,4'-disulfonamidă (X) prin secvența de reacții ilustrată în schema *B*. Obținerea sulfoclorurii este descrisă în literatură privind alte produse [9]. Sarea de diazoniu obținută din 21,2 g (0,1 moli) de 4,4'-diaminodibenzil s-a turnat în 200 ml soluție saturată de SO_2 în acid acetic, în care s-au suspendat 11 g de clorură cuprică. S-a obținut degajarea de azot însoțită de o creștere ușoară a temperaturii amestecului de reacție. Reacția, care a durat circa 1 oră cu formarea unui precipitat alb-verzui, a fost accelerată printr-o încălzire la 50—60°C. Amestecul de reacție s-a diluat cu o cantitate dublă de apă rece, s-a filtrat și s-a spălat cu 100 ml amestec de alcool etilic/eter etilic în raport de 1:1. După uscare, produsul a fost recristalizat din acid acetic și a fost spălat din nou cu eter etilic pentru îndepărtarea urmelor de acid (interval de topire 195—197°C). Produsul

Tabelul 1

CARACTERISTICILE 4,4'-ACIL- ŞI A 4,4'-SULFONILDIIZOCIANAŢILOR DE DIBENZIL, PRECUM ŞI A COMPUŞILOR INTERMEDIARI

Nr. crt.	Compus	Masă moleculară	Punct de topire, °C	Randament, %	Analiză elementară calculat, % C	H	N	găsit, % C	H	N	Analiza spectrală în I.R. absorbţii caracteristice, cm^{-1} conform lit.	găsit	Aspect
1	$H_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-NH_2$ III	212	139–140	–	79,24	7,54	12,73	79,20	7,39	12,99	ν_{NH} 3 050–3 500	3 330–3 465	Plăcuţe alb-argintii
2	$N\equiv C-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-C\equiv N$ V	232	198–199	65	–	–	12,07	–	–	11,93	ν_{NH} 1 560–1 640 ν_{CN} 2 100–2 300	1 615 2 220	Cristale galbene
3	$HOOC-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-COOH$ VI	270	350–354	80	71,11	5,18	–	70,16	5,01	–	ν_{CO} 1 690–1 709 ν_{OH} 1 410–1 435 ν_{COOH} 1 280–1 300	1 670 1 424 1 290	Cristale albe în tufe
4	$ClCO-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-COCl$ VII	306	119	81–82	–	–	–	–	–	–	–	–	Lichid incolor
5	$H_2NOC-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CONH_2$ VIII	268	320–321	83	70,41	5,97	10,44	71,64	5,51	10,10	$\nu(II)_{CO}$ 650–1 715 $\nu(II)_{CO}$ 1 580–1 650 ν_{NH} 3 050–3 550 alte vibr, 1399–1418	1 650 1 612 3 170–3 400 1 399–1 418	Pulbere albă
6	$OCN-CO-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CONCO$ XI	320	–	Aproape cantitativ	–	–	–	–	–	–	νas_{NCO} 2 240±35 νs_{NCO} 1 400±20 $\nu_{C=O}$ 1 740 ν_{CN} 1 050	2 240 1 396 1 740 970	Cristale mici albe
7	$H_3COOC-NHCO-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CONH-COOCH_3$ XII	384	324–326	98–99	62,5	5,2	7,3	63,53	64,00	7,26	ν 1 725 ν 1 217 ν 3 300 ν 1 695	1 750 1 170–1 217 3 250 1 670	Pulbere albă
8	$ClSO_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-SO_2Cl$ IX	379	195–197	75–77	44,85	3,16	–	44,63	3,23	–	ν 1 170±5 ν 1 370±5	1 165 1 370	Pulbere albă
9	$H_2N-SO_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-SO_2-NH_2$ X	340,42	280–283	79	49,4	4,73	8,2	48,46	4,84	7,11	ν 1 160–1 180 ν 1 330–1 360	1 160 3 000–3 150	Cristale albe incolore
10	$OCN-SO_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-SO_2NCO$ II	376,42	–	Aproape cantitativ	–	–	–	–	–	–	νas_{NCO} 2000–2 780 νas_{SO_2} 1 470–1 490 νas_{SO_2} 1 320–1 335	2 270–2 380 1 440 1 300–1 327 1 160	Pulbere albă

este solubil în acetonă, acid acetic şi, parţial, în cloroform. Spectrul IR al sulfoclorurii a fost comparat cu spectrul model ($CH_3—CH_2—C_6H_4—SO_2Cl$).

Sinteza 4,4'-dibenzildisulfonamidei a fost realizată la fel ca sinteza produsului (VIII), prin barbotare de amoniac gazos, în soluţia produsului (IX), în benzen anhidru. Spectrul IR pune în evidenţă dispariţia benzii de sulfoclorură de la 1 400 cm^{-1}. În cazul în care a mai rămas o cantitate mică de sulfoclorură netransformată, produsul obţinut după reacţia de amidare se spală cu o soluţie apoasă slab alcalină, se filtrează, iar soluţia limpede de sulfonamidă se neutralizează cu o soluţie apoasă de acid clorhidric. Precipitatul de sulfonamidă obţinut trebuie spălat bine cu apă distilată pînă la *p*H neutru. În cazul în care sulfonamida mai conţine sulf adsorbit, acesta poate fi înlăturat prin spălare cu tetraclorură de carbon. Pentru obţinerea unui produs pur, a fost necesară o recristalizare din acetonă.

4,4'-Disulfonildiizocianatul de dibenzil, poate fi preparat, fie prin fosgenarea disulfonamidelor, fie cu ajutorul reacţiei clorurii de oxalil cu disulfonamida [9, 10]. Încercările de laborator, privind fosgenarea fără catalizator a disulfondiamidei (X) în diclorbenzen, nu au dus la obţinerea sulfonilizocianatului, nici chiar la prelungirea fosgenării timp de 8 ore, la temperatura de 150°C (disulfonamida rămîne netransformată). În cazul reacţiei catalizate cu butilizocianat [10] în *o*-diclorbenzen, durata de reacţie fiind de 3 ore, s-a observat întîi formarea intermediarului ureic obţinut prin reacţia dintre 0,5 moli sulfonamidă şi 0,1 moli butilizocianat fără să se obţină sulfonilizocianat. Prin transformarea întregii cantităţi de disulfonamidă în produs ureic şi, apoi, prin supunerea acestuia la reacţia de fosgenare în *o*-diclorbenzen, timp de 3 ore, la temperatura de reflux a amestecului de reacţie (150°C), s-a obţinut sulfonildiizocianatul.

Rezultate şi discuţii

Prin abordarea acestei cercetări, privind realizarea sintezei de noi diizocianaţi aromatici conţinînd unitatea dibenzilică şi avînd în poziţia învecinată grupei izocianice grupele acil şi sulfonil, pe de o parte s-a urmărit valorificarea unei materii prime, care stă la baza fabricării 4,4'-dibenzildiizocianatului în ţara noastră şi anume 4,4'-dibenzildiamina [11], iar pe de altă parte, obţinerea unor produse diizocianice cu proprietăţi interesante. Prin realizarea sintezei celor doi diizocianaţi (I şi II), a fost obligatorie o serie de sinteze de diferite produse intermediare conform schemelor de reacţii *A* şi *B*, produse cu utilizări potenţiale.

Concluzii

Studierea condiţiilor de sinteză a 4,4'-diizocianocarbonildibenzilului (I) şi a 4,4'-diizocianosulfonildibenzilului (II), diizocianaţi cu reactivitate crescută, datorită prezenţei în vecinătatea grupei izocianice a grupelor acil şi sulfonil — grupe electronacceptoare —, care pozitivează şi mai mult carbonul din grupa izocianică, a condus atît la obţinerea produselor (I şi II) menţionate, cît şi la obţinerea unor intermediari conţinînd structura dibenzil, ca: dinitrilul, acidul dicarboxilic, clorura acidă, diamida, disulfoclorura, disulfonamida cu grupele funcţionale în poziţia 4,4'. Aceşti intermediari, precum şi acil- şi sulfonildiizocianaţii de dibenzil, au toţi la bază 4,4'-diaminodibenzilul, materie primă care se fabrică industrial în ţara noastră şi este accesibilă.

Bibliografie

1. ARBUZOV, B. A. şi ZOBOVA N. M., Synthesis, 7, 1974, p. 461.
2. Mc FARLAND, J. W., Int. J. Sulfur Chem., B. 7, nr. 4, 1972.
3. LYMAN, D. J., Rev. Macromol, Chem. nr. 1, 1966, p. 191.
4. CARACULACU, A., PETRUŞ, A., GEANĂU, L., SFINŢESCU, I., FONTANA, I., Brevet R.S.R. nr. 61753, 1970.
5. TSUGO, O., ITOH, T. şi TASHIRO, M., Tetrahedron 24, 1968, p. 2 583.
6. ULRICH, H., TUCKER, B. şi SAYIGH, A. A. R., J. Polym. Sci., 13, 1975, p. 257.
7. FUCSON, R., J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 1 326.
8. OLIGARUSA, M. A., SHADOFF, L. A. şi BECKER, E. J., J. Org. Chem., 28, nr 10, 1963, p. 2 725.
9. ULRICH, H., TUCKER, B. şi SAYIGH, A. A. R., J. Org. Chem., 31, 1966, p. 2 660.
10. SPEZIALE, A. J. şi SMITH, L. R., J. Org. Chem. 27, 1962, p. 4 361.
11. GEANĂU, L., CARACULACU, A., ŢĂRANU, V., SEILER, S. POPESCU, V., Brevet R.S.R., nr. 78.981, 1982: BEŞTIUC-BARBU, I., CARACULACU, A., şi PASCARIU, A., Brevet R.S.R. nr. 67846, 1979.

Intrat în redacţie: 17.III.1988

CORNELIA MAJDIK
ALEXANDRU KÖVENDI
SIMION MATEI
DORIN BREAZU

O-Arilcetoxime

I. O-Arilarea cetoximelor cu nitroclorbenzeni

C.Z.: 547.53.024:547.388.4

Se prezintă O-arilarea unor alchil, fenilcetoxime cu orto *şi* para-*nitroclorbenzeni. Reacţia are loc în amestec DMSO:THF, în prezenţa hidroxidului de potasiu, la 40—60°C. Timpii de reacţie sînt influenţaţi de natura radicalului alchil şi de tipul substituenţilor prezenţi în nucleul fenil. În cazul cînd grupa activantă nitro se găseşte în* meta *faţă de halogen* (3,5-*diclornitrobenzen*), *grupa deplasată este nitro şi nu halogenul. O-arilcetoximele noi sintetizate au fost caracterizate prin spectre IR şi UV.*

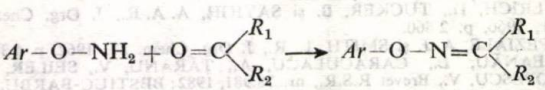
The O-arylation of several alkyl, phenylketoximes with ortho- and paranitrochlorobenzenes is presented. The reaction takes place in a DMSO-THF mixture, in the presence of potassium hydroxide at 40—60°C. The reaction times have been influenced by the nature of the alkyl radical and by the type of substitutes in the phenyl radical. When the nitro activating group is in a meta *position to the halogen* (3,5-*dichloronitrobenzene*), *the displaced group is the nitro one and not the halogen. The newly synthesized 0-arylketoximes have been characterized by IR and UV spectra.*

Описано О-арилирование некоторых алкил, фенилкетоксимов орто- *и* пара-*нитрохлорбензолами. Реакция протекает в смеси диметилсульфоксида с тетрагидрофураном в присутствии гидроксида калия при 40—60°Ц. На продолжительность реакции оказывает влияние природа алкильного радикала и тип заместителей, находящихся в фенильном ядре. Когда активирующая нитрогруппа находится в положении* мета *по отношению к галогену (3,5-дихлорнитробензол) то уходит группа нитро, а не галоген. Новые синтезированные О-арилкетоксимы были охарактеризованы при помощи ИК и УФ спектров.*

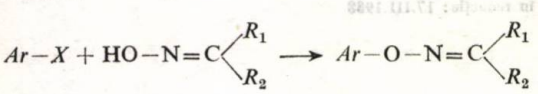
O-arilcetoximele sînt intermediari la prepararea unor derivaţi benzofuranici cu acţiune erbicidă, fungicidă sau bacteriostatică [1—3].

Există două posibilităţi de obţinere a O-arilcetoximelor:

— Oximarea cetonelor cu O-arilhidroxilamine:



— O-arilarea cetoximelor cu derivaţi halogenaromatici:



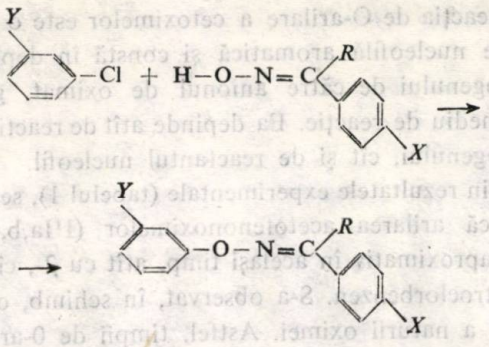
Prima cale de sinteză ridică probleme la obţinerea O-arilhidroxilaminelor, substanţe instabile, motiv pentru care metoda dă randamente scăzute şi are o aplicabilitate limitată [4—6].

A doua cale de sinteză, mult mai accesibilă, a fost prima dată aplicată de Brady şi colaboratorii [7, 8] şi de Fischer şi colaboratorii [9]. Autorii au efectuat O-arilarea unor α-dialchilaminoacetofenonoxime cu 2,4-dinitroclor- şi fluorbenzeni, în prezenţa hidrurii de sodiu, în eter absolut. Ulterior, Moora-dian şi Dupont [10—11] au revenit asupra reacţiei şi au arătat efectul favorabil al prezenţei în mediul de reacţie a solvenţilor aprotici dipolari ca: dimetilsulfoxidul (DMSO), alături de eter (tetrahidrofuran, THF). În locul hidrurii de sodiu, ca bază, autorii au utilizat şi *terţ*-butoxidul de potasiu (*t-Bu*OK). În locul dinitrohalogenbenzenilor, Kaminsky şi Sheval [12] au utilizat, pentru O-arilare, fluorbenzeni activaţi numai de o singură grupă nitro aflată în poziţiile *orto* sau *para* faţă de halogen.

În vederea obţinerii unor noi derivaţi benzofuranici cu proprietăţi biologice, în lucrare se prezintă extinderea metodei la O-arilarea unor aril-, alchilcetoxime cu mononitroclorbenzeni (schema 1).

S-a urmărit influenţa poziţiei grupei nitro faţă de halogen, în nitroclorbenzeni (I, II), precum şi a naturii radicalului alchil (*R*) şi a substituenţilor (*X*) din alchil, fenilcetoxime (III, IV), asupra timpilor de reacţie şi a randamentelor în produse (V—VII). De asemenea, s-a urmărit comportarea la O-arilarea acetofenonoximei (III, a), a 3,5-diclornitrobenzenului (X), în care grupa nitro se găseşte în poziţia *meta* faţă de atomii de clor, precum şi a înlocuirii nucleului fenil din (III a) cu nucleul α-naftil (VIII) la O-arilarea cu 4-nitroclorbenzen (II).

Ing. CORNELIA MAJDIK, ing. ALEXANDRU KÖVENDI, ing. SIMION MATEI şi ing. DORIN BREAZU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.



I Y=2-NO_2 III R=CH_3 V Y=2'-NO_2, R=CH_3

II Y=4-NO_2 IV R=C_2H_5 VI Y=4'-NO_2, R=CH_3

VII Y=4'-NO_2, R=C_2H_5

X = a) H, b) Cl, c) F, d) C_2H_5, e) SC_2H_5, f) $SO_2C_2H_5$, g) OCH_3, h) NO_2.

Schema 1

Partea experimentală

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru 75-IR Carl Zeiss — Jena, în soluţie de cloroform şi în pastile de KBr.

Spectrele electronice au fost înregistrate la un spectrofotometru UV-VIS Carl Zeiss—Jena cu fasciculul dublu, în soluţii metanolice de 10^{-3}M.

Prepararea alchil, arilcetoximelor (III, IV, VIII)

Într-un balon sub agitare, la 200 ml metanol, se adaugă 1 mol cetonă, 75 g clorhidrat de hidroxilamină, 70 ml piridină şi 50 ml apă. Amestecul se refluxează 30—40 min, după care se toarnă în apă cu gheaţă, în care precipită oxima, care se filtrează, se spală pe filtru cu apă şi se usucă. Se purifică prin recristalizare. Au fost obţinute astfel următoarele cetoxime:

— acetofenonoxima (IIIa) p.t. 60°C (etanol—apă); 60—61°C[13];

— 4-cloracetofenonoxima (IIIb), p.t. 95°C(etanol); 95—96°C[14];

— 4-fluoracetofenonoxima (IIIc), p.t. 74—75°C (etanol—apă); 75°C [14];

— 4-etilacetofenonoxima (IIId), p.t. 81°C (etanol); 81—82°C [15];

— 4-etiltioacetofenonoxima (IIIe), p.t. 90°C (etanol);

— 4-etilsulfonilacetofenonoxima (IIIf), p.t. 118—119°C (etanol);

— 4-metoxicetofenonoxima (IIIg), p.t. 85—86°C (eter de petrol); 86—87°C [16];

— 4-nitroacetofenonoxima (IIIh), p.t. 181°C (etanol);

— propiofenonoxima (IVa), p.t. 52—53°C (eter de petrol); 53—54°C [17];

— 4-clorpropiofenonoxima (IVb), p.t. 61—62°C (etanol); 62—63°C [18];

— α-acetonaftonoxima (VIII), p.t. 145°C (eter petrol); 145—146°C [19].

O-arilarea aceto- şi propiofenonoximelor (III, IV) cu 2- şi 4-nitroclorbenzeni (I, II)

Într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu agitare şi termometru, se introduc 0,1 moli oximă (III, IV), 0,1 moli 2-nitroclorbenzen (I) sau 4-nitroclorbenzen (II), 50 ml THF şi 25 ml DMSO. Sub agitare eficace şi răcire, se adaugă, în porţiuni, 6,5 g hidroxid de potasiu, astfel ca temperatura interioară să nu depăşească 30—40°C (reacţia este exotermă). După terminarea adăugării hidroxidului, amestecul de reacţie se încălzeşte la 50°C şi se menţine astfel 1—6 h (tabelul 1), pînă cînd, o probă analizată prin tehnica cromatografiei pe strat subţire indică dispariţia oximei; pentru cromatografie s-a utilizat ca suport, Kieselgel G tip 60, ca eluent, benzen—acetonă 3:1 (V/V) şi ca developant, o soluţie de 5% anhidridă cromică în acid sulfuric 50%. Amestecul de reacţie se toarnă în apă, cînd precipită O-arilcetoximele, care se filtrează, se spală pe filtru cu apă şi se usucă. Se purifică prin recristalizare dintr-un solvent adecvat. Astfel, au fost obţinute O-(2'-nitrofenil)-acetofenonoximele (Va, b, g), O-(4'-nitrofenil)-acetofenonoximele (VIa-h) şi O-(4'-nitrofenil)-propiofenonoximele (VIIa, b). Rezultatele experimentale şi analiza elementară a produselor obţinute sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE ŞI PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE O-FENILCETOXIMELOR (V, VI, VII)

Oximă formulă molec.	Timp de reacţie, h; randament, %	p.t., °C solvent [a]	Analiza elementară (calculat/găsit)		
			C %	H %	N %
V a	1,5	151—152	65,61	4,72	10,93
$C_{14}H_{12}N_2O_3$	65,0	*T*	65,68	4,77	10,95
V b	2,0	105—103	57,83	3,81	9,63
$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$	75,5	*Et*OH	57,90	3,90	9,70
V g	1,0	111—113	62,92	4,92	9,78
$C_{15}H_{14}N_2O_4$	82,0	*Et*OH	62,90	4,80	9,70
VI a	1,5	122—124 [b]	—	—	—
—	70,0	*Et*OH			
VI b	2,0	144—145	57,83	3,81	9,63
$C_{14}H_{11}N_2O_3Cl$	75,0	*Et*OH	57,92	3,94	9,58
VI c	2,0	123—124	61,13	4,04	10,20
$C_{14}H_{11}N_2O_3F$	75,0	*Et*OH	61,10	4,10	10,30
VI d	1,5	71—72	67,59	5,67	9,85
$C_{16}H_{16}N_2O_3$	80,0	*Et*OH	67,62	5,72	9,78
VI e	1,0		60,73	5,09	8,85
$C_{16}H_{16}N_2O_3S$	80,0	*Et*OH	60,81	5,13	8,91
VI f	3,0	157—158	55,16	4,63	8,04
$C_{16}H_{16}N_2O_5S$	80,0	*T*	55,11	4,71	8,15
VI g	1,0	86—87	62,92	4,92	9,78
$C_{15}H_{14}N_2O_4$	75,0	*E.P.*	62,98	4,96	9,81
VI h	4,0	205—206	55,81	3,68	13,94
$C_{14}H_{11}N_3O_5$	80,0	*N.B.*	55,75	3,74	13,89
VII a	3,0	75—76	66,65	5,22	10,36
$C_{15}H_{14}N_2O_3$	65,0	*Et*OH	66,56	5,38	10,31
VII b	4,0	88—89	59,11	4,29	9,19
$C_{15}H_{13}N_2O_3Cl$	80,0	*T*	59,50	4,31	9,25

Notă: a) *Et*OH — etanol; *T* — toluen; *E.P.* — eter de petrol; *N.B.*—nitrobenzen.
b) 122—123C, lit. [12].

O-arilarea α-acetonaftonoximei (VIII) cu 4-nitroclorbenzen (II)

La un amestec de 9,3 g oximă, 7,9 g nitroclorbenzen în 25 ml THF şi 25 ml DMSO, sub agitare, se adaugă, în porţiuni, 3,25 g hidroxid de potasiu, după care, masa de reacţie se încălzeşte la 60°C, timp de 6 h. Se prelucrează ca mai sus. Rezultă 10,7 g O-(4'-nitrofenil)-acetonaftonoxima (IX) cu p.t. 182—183°C (toluen); randament, 70%. Analiza elementară pentru $C_{18}H_{14}N_2O_3$, calculat: C—70,57%; H—4,61%; N—9,10%; găsit: C—70,45%; H—4,68%; N—9,14%.

O-arilarea acetofenonoximei (IIIa) cu 3,5-diclornitrobenzen (X)

La o soluţie de 6,8 g oximă şi 9,6 g 3,5-diclornitrobenzen în 25 ml THF şi 25 ml DMSO, se adaugă, sub agitare, 3,25 g hidroxid de potasiu, temperatura ridicîndu-se la 40°C. Se perfectează reacţia 5 h, la 50°C. Se prelucrează ca mai sus. Rezultă, după recristalizare din etanol, 10,1 g O—(3', 5'-diclorfenil)-acetofenonoxima (XI) cu: p.t. 58—59°C; randament, 72%; analiza elementară, pentru $C_{14}H_{11}NOCl_2$ calculat: C—60,01%; H—3,95%; N—5,71%; Cl—25,33%; găsit: C—60,12%; H—3,98%; N—5,78%; Cl—25,42% IR ($CHCl_3$) cm^{-1}: 1 580 (—N=C<); 1 420 (—C=C-arom.); 1 310, 1 100 (>C—O—); 1 000, 960 (—O—N=).

Rezultate şi discuţii

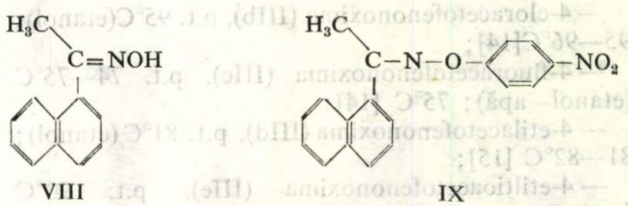
Alchil, arilcetoximele (III, IV, VIII) s-au preparat prin metoda clasică de condensare a cetonelor, corespunzătoare, cu clorhidrat de hidroxilamină, în prezenţa piridinei ca acceptor de acid clorhidric [20].

O-arilarea cetoximelor a fost efectuată cu 2- şi 4-clorbenzeni (I, II), în care grupa activantă nitro se află în poziţiile *orto* sau *para* faţă de halogen. Reacţia de arilare s-a efectuat utilizînd ca mediu de reacţie un amestec de THF şi DMSO în rapoarte volumetrice de 2 : 1 sau 1 : 1. Încercarea de a înlocui DMSO cu DMF nu a dat rezultate satisfăcătoare, datorită reacţiei sale, în aceste condiţii, cu nitroclorbenzenii. Astfel, la utilizarea (II) ca agent de arilare, s-a format 4'-nitrodimetilanilina, fenomen semnalat şi în literatură [21]. Faţă de metodele din literatură [1, 8—10], s-au înlocuit hidrura de sodiu şi t-*Bu*OK, indicaţi ca bază, cu hidroxidul de potasiu. În aceste condiţii, reacţia a avut loc la 40—60°C, timp de 1—6 ore. S-au obţinut O-(2'nitrofenil)-acetofenonoximele (V), O-(4'-nitrofenil)-acetofenonoximele (VI) şi O-(4'-nitrofenil)-propiofenonoximele (VII) (schema 1, tabelul 1).

Reacţia de O-arilare a cetoximelor este o substituţie nucleofilă aromatică şi constă în deplasarea halogenului de către anionul de oximat, generat în mediu de reacţie. Ea depinde atît de reactivitatea halogenului, cît şi de reactantul nucleofil.

Din rezultatele experimentale (tabelul 1), se observă că arilarea acetofenonoximelor (IIIa,b,g) are loc aproximativ în acelaşi timp, atît cu 2-, cît şi cu 4-nitroclorbenzen. S-a observat, în schimb, o influenţă a naturii oximei. Astfel, timpii de O-arilare a acetofenonoximelor (III) cu (II) variază în funcţie de tipul substituentului *X* aflat în poziţia *para* faţă de grupa oximică şi s-a stabilit următoarea ordine de reactivitate, în funcţie de substituenţii *X*: $SC_2H_5 > OCH_3 > C_2H_5 \simeq H > Cl \simeq F > SO_2C_2H_5 > NO_2$. Această ordine a reactivităţii se explică prin natura efectelor inductive şi electromere, exercitate de către substituenţi asupra centrului de atac nucleofil, mărind sau micşorînd densitatea de electroni la anionul de oximat. De asemenea, s-a observat că propiofenonoximele (IV) se arilează mai greu decît acetofenonoximele (III) cu (II), timpii de reacţie fiind dubli. Această comportare diferită a propiofenonoximelor, la care radicalul alchil este etil, faţă de acetofenonoxime, la care radicalul este metil, se poate explica, pe lîngă efectul inductiv (+I) diferit al celor doi radicali alchil, şi printr-un efect steric de ecranare a centrului de reacţie, exercitat de radicalul etil.

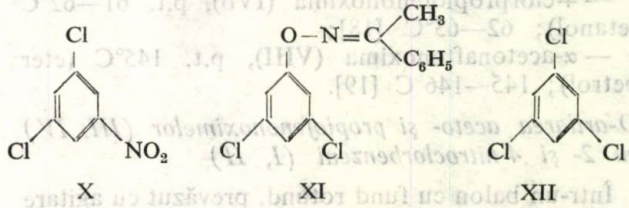
Prin înlocuirea nucleului fenil din (IIIa) cu α-naftil, la acetonaftonoxima (VIII), s-a observat că arilarea acesteia cu (II) pentru obţinerea oximei (IX) are loc mult mai greu (60°C timp de 6 ore, faţă de 50°C şi 1,5 ore) (schema 2):



VIII IX

Schema 2

La utilizarea oximei (III a) ca agent de arilare a 3,5-diclornitrobenzenului (X), la care grupa nitro se află în poziţia *meta* faţă de cei doi halogeni, s-a observat că grupa deplasată este nitro şi nu un atom de halogen. S-a obţinut O-(3',5'-diclorfenil)-acetofenonoxima (XI) (schema 3):



X XI XII

Schema 3

Structura produsului (XI) a fost determinată prin analiza elementară, care a corespuns formulei moleculare: $C_{14}H_{11}Cl_{12}NO$. Punctul de topire de 58—59°C a fost identic cu cel al produsului obținut prin arilarea oximei (IIIa) cu 1,3,5-triclorbenzen (XII) [22] și nu a dat depresie în amestec. Spectrele IR au fost, de asemenea, identice.

O-ariloximele noi sintetizate au fost caracterizate prin analize elementare, puncte de topire (tabelul 1), spectre IR și UV (tabelul 2).

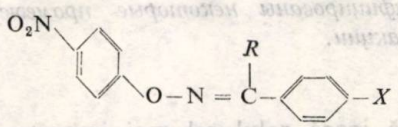
În spectrele IR au fost identificate vibrațiile caracteristice ale legăturilor implicate în structura O-arilcetoximelor din grupa $-C=N-O-C<$ [23—27]. Astfel, pentru legătura imidică $>C=N-$, vibrațiile apar la 1 618—1 660 cm^{-1} și 1 650—1 685 cm^{-1}, pentru legătura $=N-O-$, apar în intervalul 930—960 cm^{-1}, iar pentru legătura eterică $>C-O-$, vibrația asimetrică, în jur de 1 250 cm^{-1}, iar cea simetrică, între 1 020—1 040 cm^{-1}. Aceste vibrații caracteristice au fost identificate la toate oximele, cu mici modificări ale frecvențelor de absorbție.

Sprectrele electronice înregistrate în soluții metanolice pentru compușii (VI b,d,e,g și VII a) (tabelul 2) prezintă două benzi de absorbție.

Din tabelul 2 se observă că la toți compușii apar, o primă bandă, mai intensă, cu un maxim în jur de 210 nm și o a doua bandă, mai slabă, în jur de 316 nm. Prima bandă a fost atribuită unei tranziții $\pi-\pi^*$ datorată grupei cromofore $>C=N-$ prezentă în moleculă. A doua bandă corespunde tot unei tranziții $\pi-\pi^*$ din sistemul aromatic *para* substituit cu grupele NO_2 și eterică [28]. Poziția maximelor de absorbție nu este influențată de natura substituenților *X* și a radicalilor alchil (*R*).

Tabelul 2

SPECTRELE ELECTRONICE ALE UNOR 0-(4'-NITROFENIL)-CETOXIME CU FORMULA:



Oximă	*R*	*X*	λ_1 nm (ε_1)	λ_2 nm (ε_2)
VI b	CH_3	Cl	211(21.130)	317(13.850)
VI c	CH_3	C_2H_2	210(22.400)	315(12.410)
VI e	CH_3	SC_2H_5	209(23.520)	316(12.410)
VI g	CH_3	OCH_3	210(21.310)	315(12.540)
VII a	C_2H_5	H	209(22.820)	315(13.450)

Bibliografie

1. MOORADIAN, A., Brevet S.U.A., 3547997, 1967.
2. MOORADIAN, A., Brevet S.U.A., 3558667, 1967.
3. MOORADIAN, A., Brevet S.U.A., 3481944, 1967.
4. SHERADSKY, T., J. Heterocycl. Chem., 1967, p. 413.
5. SHERADSKY, T., Tetrahedron Lett., 1966, p. 5 225.
6. BUMGARDNER, C. L. și LILY R. L., Chem. Ind., 1962, p. 539.
7. BRADY, O. L., și THOMAS, C. D., J. Chem. Soc., 121, 1922, p. 2 106.
8. BRADY, O. L. și TRUSZKOVSKI, R. J., Chem. Soc., 125, 1924, p. 1 087.
9. FISCHER, H. P. și GROB, C. A., Helv. Chim. Acta, 45, 1962, p. 2 528.
10. MOORADIAN, A. J., J. Heterocycl. Chem., 1967, p. 441.
11. MOORADIAN, A., TETRAHEDRON Lett., 1967, p. 407 și p. 2 867.
12. KAMINSKY, D. și SHEVAL, J., Tetrahedron Lett, 1967, p. 859.
13. NENCKI și STROEBER, Ber. dtsch, Chem., Ges., 30, 1987, p. 1 769.
14. STRAUS și ANKERMANN, Ber. dtsh. Chem. Ges., 42, 1909, p. 1 812.
15. NOLLER și ADAMS, J. Amer. Chem. Soc., 46, 1924, p. 1 893.
16. PAULY și LOKEMANN, Ber., 48, 1915, p. 1 812.
17. ANWERS, Ber. dtsch. Chem. Ges., 45, 1912, p. 996.
18. COLLET, Compt. rend., 126, 1898, p. 1 577.
19. BARBOT, Bull, Soc. Chim. France, 47, 1930, p. 1 318.
20. JENKS, N. P., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1959, p. 475.
21. BADER, H., HARSEN, A. R. și McCARTY, F. J., J. Org. Chem., 31, 1966, p. 2 319.
22. MAJDIK, C. și KÖVENDI, A., Date nepublicate.
23. AVRAM M. și MATEESCU G. D., „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. Tehnică, București 1966, p. 267.
24. CALIFANO, S. și LÜTTKE, W., Z. Physik. Chem., 5, 1955, p. 240.
25. BROWN, J. F., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 6 348.
26. BRIGGS, L. H., COLEBROOK, L. D. și FALES, H. M., Annal. Chem. 29, 1957, p. 904.
27. PALM, A. și WERBIN, H., Cand. J. Chem., 31, 1953, p. 1 004.
28. MAGER, S., „Analiza structurală organică", Ed. Tehnică, București, 1979, p. 226.

Intrat în redacție: 6.IX.1988

brevete

PROCEDEU PENTRU SINTEZA ALDEHIDEI METACRILICE

Brevet R.S.R. nr. 94688

Invenția constă în aceea că pentru sinteza aldehidei metacrilice, prin oxidarea catalitică a izobutenei, se folosește un catalizator cu compoziția: MoaPbBicFedCoeNifOx, în care a este 10—17,5, b este 0,5—4, c este 0,5—2, d este 2—6, e este 0—9, f este 0—7, x se calculează din suma sarcinilor pozitive ale cationilor la temperaturi sub 400°C, avînd la alimentare pînă la 10% izobutenă.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul de a obține o selectivitate mărită prin mărirea activității catalitice.

Dosar nr. 124842
Data înregistrării: 24.09.86
Data publicării: 30.07.88
Inst.Cl.[4]: C07C47/22

Solicitant: Centrul de Chimie Timișoara
Titular: Întreprinderea „Carbosin", Copșa Mică, Județul Sibiu

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC

Brevet R.S.R. nr. 96797

Conform procedeului pentru prepararea acidului 2-etilhexanoic descris, prin oxidarea 2-etilhexanalului, reacția se realizează în benzen la o concentrație maximă în produs finit de 30%, la temperaturi de 50—60°C, la viteze volumare de peste 0,3 m^3 amestec lichid pe m^3 volum de reacție și pe oră, în prezența octatului de mangan drept catalizator, în concentrație de 300 p.p.m., în reactoare cu contactare gaz-lichid, prin barbotare și cu amestecare perfectă, asigurată prin recircularea externă a masei de reactanți, într-un raport de maximum 10/1 față de zestrea de lichid din reactor.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje majore:

- reactivitate superioară apropiată de cea teoretică;
- productivitatea sporită a sistemului de reacție cu peste 250%;
- aplicabilitate directă în instalații existente cu completări fără investiții substanțiale.

Dosar nr. 127123
Data înregistrării: 23.02.1987
Data publicării: 23.05.1989
Int.Cl.[4]: CO7C51/235, C07C53/126

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, București
Titular: Centrul de Chimie Rîmnicu-Vîlcea

AZOUZZ ABDELKRIM
SPIRIDON OPREA
VASILE HULEA
EMIL DUMITRIU

Studiul fotooxidării *p*-xilenului cu aer

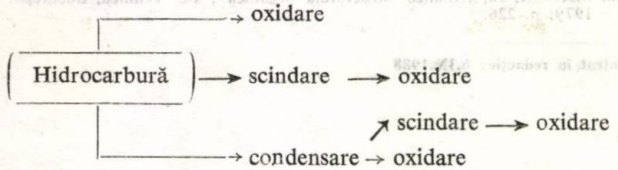
CZ: 547.534.2:542.943

S-a studiat reacţia de fotooxidare a p-xilenului cu aer. S-a urmărit distribuţia produşilor în funcţie de condiţiile de reacţie. Au fost identificate unele reacţii intermediare.

The photooxidation of p-xylene with air was studied. The distribution of the reaction products according to the reaction conditions was studied. Certain intermediate reaction have been identified.

Изучалась реакция фотоокисления п-ксилола воздухом. Следили за распределением продуктов в зависимости от условий реакции. Были идентифицированы некоторые промежуточные реакции.

În general, procesele de fotooxidare a hidrocarburilor aromatice sînt foarte complexe, implicînd pe lîngă lanţul principal de reacţii de oxidare şi procese de scindare şi de condensare a moleculelor organice. Produsele rezultate în urma acestor procese pot participa, în continuare, la reacţii de oxidare parţială sau totală. Prin urmare, o schemă a unui asemenea proces global poate fi următoarea:



Complexitatea acestor procese se datoreşte prezenţei, în amestecul de reacţie, a unor numeroase specii radicalice sau excitate.

Este cunoscut faptul că hidrocarburile aromatice pot genera, prin condensare, compuşi polinucleari, care fac ca procesele de oxidare a acestor hidrocarburi să devină fotosensibilizate [1].

De asemenea, agentul de oxidare poate da naştere, prin excitare, unor forme deosebit de active cum sînt ozonul şi oxigenul singlet [2—5], care pot interveni concomitent în proces.

Referitor la iniţierea procesului principal de oxidare, în prezent există două ipoteze, care presupun implicarea, fie a oxigenului singlet, fie a complexului de transfer de sarcină format dintr-o moleculă de hidrocarbură şi o moleculă de oxigen. Se pare că ambele direcţii sînt posibile în cadrul aceluiaşi proces, dar, în unele cazuri, complexul de transfer de sarcină joacă rolul cel mai important [2, 6]. În oricare din aceste situaţii, este greu de stabilit mecanismul, ceea ce face ca domeniul fotooxidării să rămînă practic deschis tuturor încercărilor de elucidare.

În această lucrare, sînt analizate unele aspecte, legate de mecanismul procesului de fotooxidare, a *p*-xilenului, pe baza experienţelor efectuate pe o instalaţie de laborator.

Partea experimentală

p-Xilenul a fost fotooxidat în prezenţa aerului, într-un reactor termostatat, prevăzut cu o lampă de imersie. Aerul este introdus cu un debit constant, printr-un sistem de barbotare cu frită S-2, plasat la partea inferioară a reactorului. Sursa de iradiere constă dintr-o lampă cu vapori de mercur de presiune medie, avînd puterea de 125 W. Spectrul de emisie al acestui tip de sursă este prezentat în literatura de specialitate [7]. Schema instalaţiei utilizate este prezentată în figura 1.

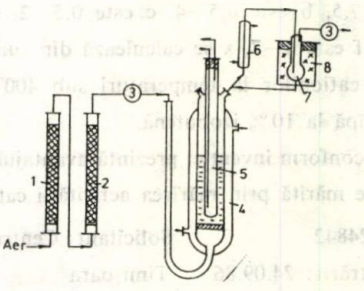


Fig. 1. Schema instalaţiei de fotooxidare:
1, 2 — coloane de uscare-purificare; *3* — debitmetru; *4* — reactor de fotooxidare; *5* — lampă de imersie; *6* — refrigerent; *7* — trapă de colectare; *8* — amestec de răcire.

Dr. ing. AZZOUZ ABDELKRIM, conf. dr. ing. SPIRIDON OPREA, ing. VASILE HULEA şi dr. ing. EMIL DUMITRIU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Toate experienţele au avut loc la un debit constant (6,5 ml/s) de aer, în prealabil uscat şi purificat de CO_2.

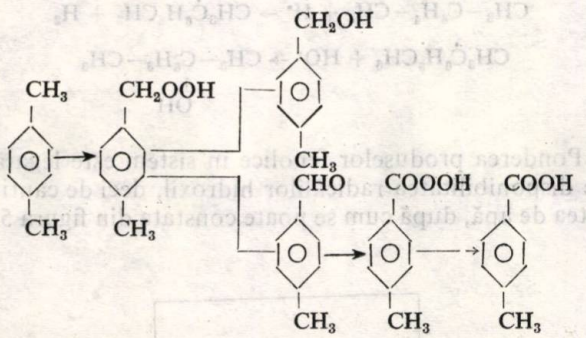
p-Xilenul a fost mai întîi purificat prin rectificare şi uscare. Puritatea sa a fost testată cromatografic.

Principalele produse de reacţie au fost izolate şi purificate prin cristalizări repetate şi prin cromatografie pe o coloană de alumină tip Fluka C-507. Identificarea produselor s-a realizat prin spectroscopie în IR, cu ajutorul unui aparat Specord IR 71 şi prin analize RMN, folosind un aparat JNM-C-60-HL.

Spectrul IR al amestecului lichid s-a realizat prin închiderea unui film lichid între două pastile de bromură de potasiu. Analiza RMN s-a efectuat la temperatura ambiantă, utilizînd drept solvenţi $CDCl_3$ şi dimetilsulfoxid.

Rezultate şi discuţii

Conform cu datele din literatura de specialitate, oxidarea *p*-xilenului decurge după un mecanism radicalic, implicînd o secvenţă de reacţie, care are, ca intermediari, următoarele produse [8]:



Ca produse secundare, mai rezultă: CO_2, apă, produse de condensare, 4,4'-dimetildifeniletan etc.

Mai mult, este cunoscut faptul că apa, în prezenţa sărurilor de cobalt (catalizatori obişnuiţi pentru procesele de oxidare a aromatelor), se descompune în radicali $OH^{\bullet}$ şi $H^{\bullet}$, care pot constitui surse suplimentare de iniţiere a noi lanţuri radicalice.

În procesele de fotooxidare există posibilitatea modificării şi diversificării gamei de produse care s-ar putea forma, faţă de oxidarea obişnuită.

Pornind de la aceste aprecieri, în cadrul acestui studiu, s-a urmărit modul în care prezenţa radiaţiilor UV, pe de o parte, şi a apei, pe de altă parte, influenţează distribuţia produselor de reacţie.

Analiza amestecului de reacţie prin spectroscopie în IR, după un timp de 8 ore de iradiere, a permis punerea în evidenţă a unor noi benzi de absorbţie, după cum se poate observa din figura 2.

Aceste deplasări sînt generate, probabil, de prezenţa în amestec a produselor de dimerizare, care se formează, fapt ce îngreunează discernerea derivaţilor carboxilici şi carbonilici, în regiunea 1 600—1 700 cm^{-1}. Identificarea acestor produse s-a făcut indiferent dacă amestecul supus fotooxidării conţine sau nu apă.

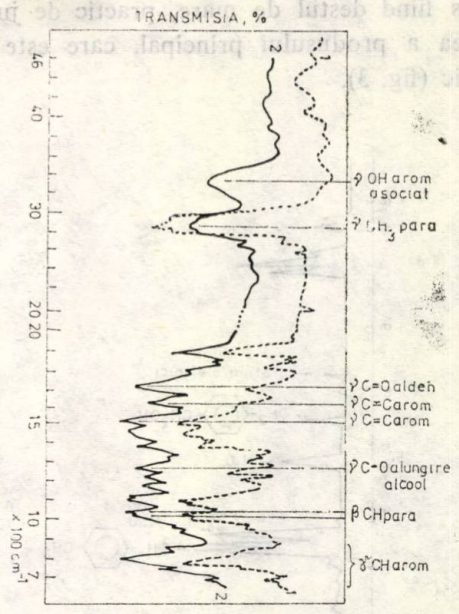


Fig. 2. Spectrele IR ale amestecului de reacţie: *1* — iniţial; *2* — după 6 ore de iradiere. (T = 60°C, G_{aer} = 6,5 ml/s, LVF 125 W).

Ponderea componentelor în amestecul de reacţie scade în următoarea ordine: acid *p*-toluic, alcool *p*-metilbenzilic, *p*-totualdehidă şi hidroperoxid; pentru aceste produse, în tabelul 1, sînt prezentate caracteristicile spectrale.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SPECTRALE ALE PRINCIPALILOR COMPUŞI DIN AMESTECUL DE REACŢIE

Compuşi	IR, cm^{-1}	H^1-RMN, p.p.m.
Acid *p*-toluic	680 şi 1670—1690	2,35 şi 6,8—7,9
p-Tolualdehidă	1 300 şi 1 705 ($\nu_{C=O}$)	2,3—2,4
	2 820—2 900 (ν_{OCH})	8,7—8,9
Alcool *p*-metilbenzilic	1 050—1 290 (ν_{C-O})	2,3—2,4
	3 300—3 350 (ν_{OH})	4,5—4,6
4,4'-Dimetildifeniletan		3,8—3,9
Protoni ai grupei OH fenolice		5,3—5,4
Protoni olefinici		4,8—5,2

Analiza RMN a permis nu numai confirmarea prezenţei compuşilor amintiţi, ci şi identificarea altora, cum este, de exemplu, produsul de condensare 4,4'-dimetildifeniletanul. Acest fapt dovedeşte formarea, în timpul reacţiei, a unor radicali *p*-metilbenzilici:

$$2\ CH_3—C_6H_4—CH_3 \rightarrow 2\ CH_3—C_6H_4—CH_2^{\bullet} \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—C_6H_4CH_2—CH_2—C_6H_4—CH_3$$

Se poate considera astfel, că aceşti radicali sînt printre cei mai probabili în sistem alături de cei de tip peroxidic.

Alcoolul *p*-metilbenzilic este pus în evidenţă de semnalele de la δ=4,55 p.p.m., ponderea acestui

produs fiind destul de mare, practic de jumătate din cea a produsului principal, care este acidul *p*-toluic (fig. 3).

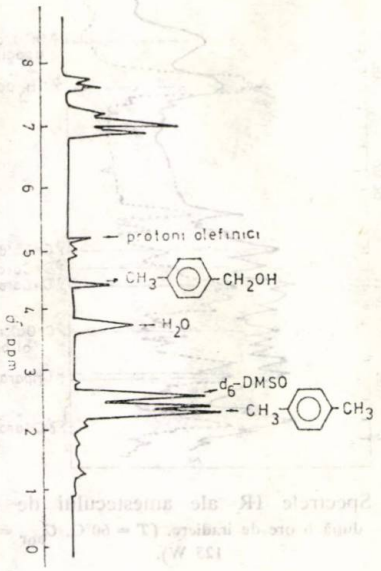


Fig. 3. Spectrul de RMN al amestecului de reacție; (în d_6-DMSO).

Analiza RMN a permis și detectarea altor specii chimice ca, de exemplu: *p*-tolualdehidă (8,7—8,9 p.p.m.), protoni olefinici (4,75—5,4 p.p.m.), fenoli (5,0—6,0 p.p.m.). Protonii olefinici sînt un argument de primă importanță în ceea ce privește scindarea nucleului aromatic, iar funcțiile fenolice atestă posibilitatea oxidării directe a unor poziții nesubstituite ale nucleului aromatic.

Analiza amestecului de reacție a dovedit că, exceptînd unele urme de acid tereftalic, acesta nu conține decît forme ale *p*-xilenului, oxidate la o singură grupare metil: alcool *p*-metilbenzilic, aldehidă *p*-toluică și acid *p*-toluic. Acest fapt poate constitui o dovadă că oxidarea celei de-a doua grupe metil decurge mult mai greu și că oxidarea acesteia începe doar în momentul în care prima grupă metil a fost complet oxidată.

Procesul de fotooxidare poate fi influențat în desfășurarea sa și de prezența, în sistemul de reacție, a unor clase de compuși cu proprietăți speciale. Astfel, compușii alchilaromatici includ în structura lor o grupare cromoforă (nucleul aromatic) și una alchilică, ce poate fi ușor excitată prin transfer intramolecular de energie. Oxidarea sau scindarea fiecărei grupări decurge în funcție de energia primită, deci de lungimea de undă a radiațiilor incidente.

Compușii grei formați absorb mai multă energie decît oricare specie radicalică sau excitată din amestecul de reacție. Astfel, cinetica procesului global se modifică odată cu apariția primelor molecule ale acestor fotosensibilizatori. Această comportare este pusă în evidență de modificarea spectrului de absorbție în UV al amestecului de reacție (fig. 4).

S-a urmărit, în continuare, distribuția produselor de reacție în raport cu o serie de variabile de operare:

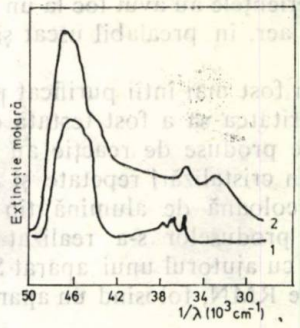


Fig. 4. Spectrul de absorbție în UV al amestecului de reacție: *1* — inițial; *2* — după 8 ore de iradiere.

timp de reacție, cantitatea de apă din sistem, puterea sursei de iradiere etc.

Prezența compușilor fenolici în amestecul de reacție se datorește adiției de radicali HO• la nucleul benzenic. Sursa de radicali hidroxil o constituie apa, care, în condițiile de iradiere, suferă un proces de fotoliză [9]:

$$H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 + H^{\bullet} \rightarrow CH_3\dot{C}_6H_3CH_3 + H_2$$

$$CH_3\dot{C}_6H_3CH_3 + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3-C_6H_3(OH)-CH_3$$

Ponderea produselor fenolice în sistem este legată de disponibilitatea radicalilor hidroxil, deci de cantitatea de apă, după cum se poate constata din figura 5.

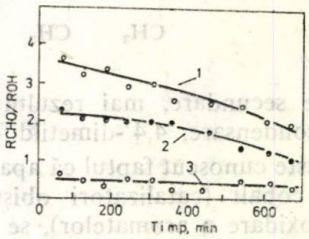


Fig. 5. Evoluția în timp a raportului CHO/OH la diferite conținuturi de apă ale amestecului de reacție: *1* — 38% vol. apă; *2* — 50% vol. apă; *3* — 75% vol. apă.

Scăderea accentuată a raportului aldehidă/alcool, odată cu creșterea conținutului de apă, este o elocventă dovadă a celor menționate mai sus.

Analizînd distribuția produselor de reacție, în funcție de timpul de iradiere, se pot face o serie de aprecieri legate de mecanismul de desfășurare a fotooxidării. Astfel, luînd în discuție reprezentările din figura 6, se constată că, în prima parte a derulării procesului de oxidare, are loc o acumulare pronunțată a hidroperoxidului, care se consumă apoi generînd alcool și aldehidă, stabilindu-se, în final, un echilibru între viteza de formare și cea de consum. Stabilirea unui echilibru asemănător se constată și în cazul aldehidei, dovadă că și aceasta este implicată în transformări ulterioare de formare a acidului *p*-toluic. De asemenea, este clar faptul

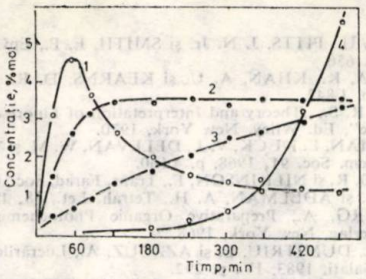


Fig. 6. Evoluția în timp a distribuției produselor de fotooxidare:
LVF 125 W, $T = 60°C$, $G_{aer} = 6,5$ ml/s.
1 — hidroperoxid; *2* — *p*-tolualdehidă; *3* — alcool *p*-metilbenzilic; *4* — acid *p*-toluic.

că aldehida nu este un rezultat al oxidării alcoolului, cele două produse rezultînd din procese paralele, care au, ca punct de plecare, hidroperoxidul. Acest rezultat este în concordanță cu datele prezentate în literatură [10], conform cărora, alcoolul rezultă din descompunerea radicalică a hidroperoxidului, în timp ce aldehida, din descompunerea moleculară a acestuia. Schematic, procesul de fotooxidare poate fi reprezentat astfel:

se constată o dependență directă între valoarea temperaturii și cea a acidității. Creșterea vitezei de reacție odată cu creșterea temperaturii se explică prin efectul favorabil pe care temperaturile înalte

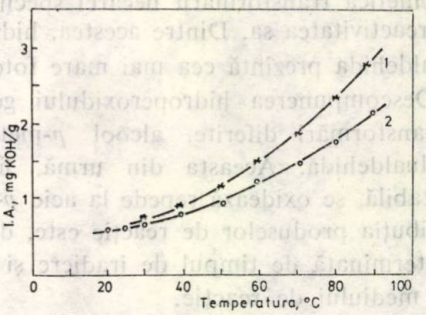
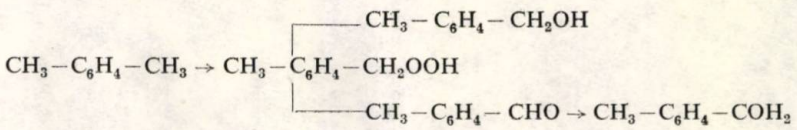


Fig. 8. Variația indicelui de aciditate în funcție de timpul de iradiere:
LVF 125 W, $G_{aer} = 6,5$ ml/s.
1 — 50% vol. apă; *2* — 0% vol. apă.

îl au asupra procesului de descompunere a hidroperoxizilor.

Un ultim aspect, care a stat în atenția autorilor, l-a constituit stabilirea modului în care conținutul



S-a constatat, de asemenea, că puterea sursei de iradiere determină viteza procesului, fiind direct legată de creșterea numărului de microreacții în unitatea de timp și de volum. S-a lucrat cu surse de iradiere de 125 W și, respectiv, 400 W, pentru care s-a determinat fluxul cuantic, prin metoda actinometrică [11, 12], obținînd valori de 2×10^{10} q/s, respectiv, $7,2 \times 10^{16}$ q/s. După cum se observă din figura 7, creșterea puterii sursei de iradiere determină o creștere corespunzătoare a vitezei de reacție, reprezentată prin aciditatea mediului. Aciditatea amestecului de reacție este influențată și de temperatura la care se efectuează experiența. Din figura 8

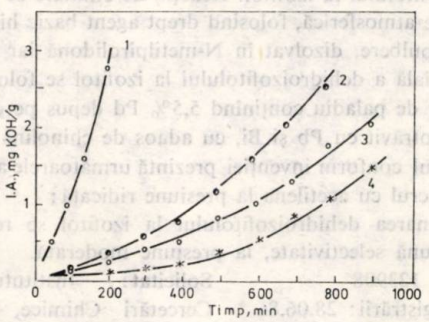


Fig. 7. Evoluția indicelui de aciditate în timp:
1 — LVF 400 W (0% apă); *2* — LVF 125 W (50% apă) — faza organică; *3* — LVF 125 W (0% apă); *4* — LVF 125 W (50% apă) — faza apoasă; ($T = 60°C$, $G_{aer} = 6,5$ ml/s).

de apă al amestecului inițial determină aciditatea mediului de reacție. Din figura 9, se poate observa că aciditatea este concentrată aproape în întregime în faza apoasă (datorită solubilității diferite, mult mai mari în apă, a acidului), aceasta înregistrînd

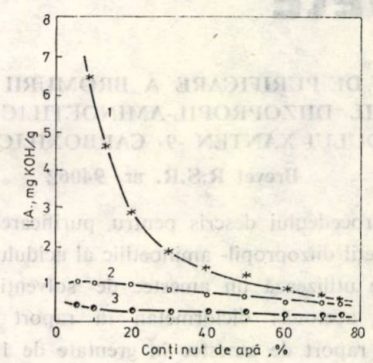


Fig. 9. Variația indicelui de aciditate în funcție de conținutul de apă din amestecul de reacție:
$T = 60°C$.
1 — faza apăasă; *2* — amestec; *3* — faza organică.

o scădere accentuată pe măsură ce crește conținutul de apă în sistem. Cantități mari de apă, prezente în mediul de reacție, dirijează procesul spre formarea compușilor hidroxilici, în defavoarea substanțelor cu proprietăți acide, care, așa cum s-a arătat, cunosc o altă cale de desfășurare.

Pe baza rezultatelor obţinute, se poate afirma că parametrii de reacţie consideraţi au efecte considerabile în desfăşurarea procesului de fotooxidare. S-a constatat că temperatura şi radiaţiile acţionează sinergetic, favorizînd descompunerea hidroperoxizilor. Cinetica transformării fiecărei specii depinde de fotoreactivitatea sa. Dintre acestea, hidroperoxidul şi aldehida prezintă cea mai mare fotoreactivitate. Descompunerea hidroperoxidului generează, prin transformări diferite, alcool *p*-metilbenzilic şi *p*-tolualdehidă. Aceasta din urmă, fiind mai puţin stabilă, se oxidează repede la acid *p*-toluic.

Distribuţia produselor de reacţie este, de asemenea, determinată de timpul de iradiere şi de compoziţia mediului de reacţie.

Bibliografie

1. KHAN, A. U., PITTS, J. N. Jr. şi SMITH, E. P., Envir. Sci. Technol. **1**, 1967, p. 656.
2. KAWASKA, K., KHAN, A. U. şi KEARNS, D. R., J. Chem. Phys. **46**, 1967, p. 1 842.
3. BECKER, R. S., „Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence", Ed. Wiley, New York, 1970.
4. WASSERMAN, E. KUCK, V. J., DELEVAN, W. M. şi YAGER, W. A., J. Am. Chem. Soc. **91**, 1968, p. 4 160.
5. ADAMS, D. R. şi NILKINSON, F., Trans. Farad. Soc., **68**, 1972, p. 586.
6. WEI, K. S. şi ADELMAN, A. H., Tetrah. Let., **38**, 1969, p. 3 297.
7. SCHONBERG, A., Preparative Organic Photochemistry, 2-nd ed., Springer Verlag, New York, 1968.
8. OPREA, S., DUMITRIU, E. şi AZZOUZ, A., Lucrările Simpozionului ştiinţific, Galaţi, 1983, **IV**, p. 292.
9. NICOVICH, J. M., THOMPSON, R. L. şi RAVISHANKARA, A. R., J. Phys. Chem., **85**, nr. 20, 1981, p. 275.
10. ARIKO, N. G., PUTYRSKAYS, G. V. şi MITSKEVICH, N. I., Oxidn. Commun., **1**, nr. 3, 1980, p. 2 913.
11. HATCHARD, C. G. şi PARKER, C. A., Proc. Roy Soc. A., **235**, 1956, p. 518.
12. CALVERT, J. G. şi PITTS, N. J. Jr., „Photochemistry", Ed. Wiley, New York, 1966.

Intrat în redacţie: 23.VII.1988

brevete

PROCEDEU DE PURIFICARE A BROMURII ESTERULUI β-METIL DIIZOPROPIL-AMINOETILIC AL ACIDULUI XANTEN -9- CARBOXILIC

Brevet R.S.R. nr. 94062

Conform procedeului descris pentru purificarea bromurii esterului β-metil diizopropil- aminoetilic al acidului xanten-9-carboxilic, se utilizează un amestec de solvenţi constituit din benzen: acetonă: diclormetan în raport volumetric 5:1:4, la un raport de amestec în greutate de 1:5 solvent/substanţă de purificat.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
- calitate superioară a produsului caracterizată prin punct de topire, aspect şi dozare;
- randament ridicat, constant şi reproductibil;
- durată scurtă de purificare.

Dosar nr. 121028
Data înregistrării: 05.12.85
Int. Cl.[4]: CO7D311/82
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

PROCEDEU DE PREPARARE A IZOFITOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 94314

Conform procedeului descris prepararea izofitolului din fitonă se desfăşoară în două etape, şi anume, etinilarea fitonei la dehidroizofitol şi reducerea parţială catalitică a dehidroizofitolului la izofitol. Reacţia de etilinare se conduce la presiune atmosferică, folosind drept agent bazic hidroxidul de sodiu pulbere, dizolvat în N-metilpirolidonă iar la reducerea parţială a dehidroizofitolului la izofitol se foloseşte un catalizator de paladiu conţinînd 5,5% Pd depus pe carbonat de calciu otrăvit cu Pb şi Bi, cu adaos de chinolină.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
- evită lucrul cu acetilena la presiune ridicată;
- hidrogenarea dehidroizofitolului la izofitol se realizează cu o bună selectivitate, la presiune moderată.

Dosar nr. 123908
Data înregistrării: 28.06.86
Data publicării: 30.04.88
Int. Cl.[4]: CO7C39/025
Solicitat: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti.

SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
ION CIOCĂZANU
DINU ZĂVOIANU

Calculul căldurilor de combustie a unor nitroderivaţi cu nucleu aromatic

C.Z.: 536.46:547.556.9

Se prezintă o relaţie simplă, care poate fi utilizată la calcularea căldurilor de combustie ale nitroderivaţilor cu nuclee aromatice. Metoda foloseşte o ecuaţie descrisă în literatură, bazată pe numărul de atomi de oxigen necesar pentru a arde compusul la dioxid de carbon, apă, azot, valabilă pentru serii de compuşi benzenici şi modificată cu unele corecţii pentru grupele nitro. Relaţia matematică aplicată la 105 nitroderivaţi dă o estimare destul de exactă a căldurilor de combustie.

A simple relation is suggested, which may be used in the calculation of the combustion heats of the nitrocompounds with aromatic nuclei. The method uses a previously described equation, based on the number of oxygen atoms necessary to the burning of a compound to carbon dioxide, water, nitrogen and applied to a series of benzene compounds and modified by some corrections for nitrogroups. The mathematical relation, applied to 105 nitrocompounds, has given a fairly accurate estimation of the combustion heats.

Даётся простое соотношение, которое может быть использовано для расчёта теплот сгорания нитропроизводных с ароматическими ядрами. Метод использует описанное в литературе уравнение, основанное на числе атомов кислорода, необходимых для сгорания соединения до углекислого газа, воды, азота; это уравнение действительно для серий бензольных соединений, а при модификации определёнными поправками для групп нитро. Применение математического соотношения к 105 нитропроизводным привело к довольно точной оценке теплот сгорания.

În literatura de specialitate există numeroase metode de calcul pentru căldurile de combustie a compuşilor organici, care sînt sistematizate în trei clase mari.

Prima dintre ele cuprinde metodele de sumare a energiilor de legătură şi se bazează pe aditivitatea energiilor de legătură, stabilită de Pauling [1] pentru căldurile de formare şi extinsă de Wheland [2] şi Klages [3] pentru căldurile de combustie. Valorile energiilor de legătură date de Pauling [1] sînt determinate prin consideraţii termochimice la molecule mici, aşa cum sînt date de Bichowsky şi Rossini [4]. Valori noi pentru energii de legătură nepolare sînt calculate similar de Huggins [5] din datele selectate în literatură [6]. Franklin [7] recenzează şi recalculează o serie de energii de rezonanţă în prealabil publicate [8—10]. O prezentare critică a primelor metode propuse pentru calcularea căldurilor de formare în stare gazoasă, din energii de legătură, din care se obţin uşor călduri de combustie, sînt publicate de Rossini [11]. Alţi cîţiva cercetători au contribuţii majore la aceste metode [12—15].

A doua clasă de metode constă din formule empirice. Ele se bazează pe ecuaţii sau valori obţinute din relaţii între valoarea căldurii de combustie şi unele caracterisitici ale unor serii de compuşi omologi, cum ar fi parachorul [16], procentul de carbon [17, 18] sau de hidrogen [19] din moleculă. Lenhard [20] încearcă să stabilească o relaţie între numărul atomic, sarcina nucleară efectivă şi căldura de combustie pentru compuşii cu conţinut de carbon, hidrogen şi oxigen. Aceste metode nu sînt de largă aplicabilitate, neputînd fi, de exemplu, utilizate la moleculele poli- şi heterofuncţionale.

A treia clasă de metode constă în sumarea energiilor de grup. Datele de bază sînt derivate din proprietăţile termochimice şi sînt frecvent bazate pe studii ale seriilor omoloage. Se propun metode de calcul al căldurilor de formare, din grupe structurale şi formule moleculare, utilizînd ecuaţii standard [21—24]. Se calculează, de asemenea, căldurile de combustie prin metode similare [25]. Toate rezultatele găsite sînt limitate la hidrocarburi gazoase. Anderson, Beyer şi Watson [26, 27] propun un sistem de contribuţii de grup pentru calcularea căldurilor de formare, a entropiilor şi a capacităţilor calorice ale compuşilor organici. Dezvoltarea sistemului lor se bazează pe consideraţii teoretice şi „călduri de atomizare". Rezultatul final depinde adesea de calea folosită în efectuarea substituţiilor succesive necesare pentru edificarea compuşilor doriţi. Există şi alte încercări, mai de grabă tratări teoretice, de aplicare a metodelor de contribuţii de grup la căldura de formare, care iau în consideraţie efectele de vecinătate chimică şi care sînt limitate la hidrocarburi parafinice [28] sau vapori de hidrocarburi [29]. Franklin [30] introduce, în calculele sale, multe din grupele funcţionale obişnuite, dar utilizează date limitate pentru obţinerea valorilor sale. Procedeele sale sînt foarte greu de aplicat la structuri complicate. Într-un studiu asupra căldurilor de combustie a 45 de compuşi pirolici, Stern şi Klebs [31, 32] determină caracteristici structurale ale nucleului

Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Pesticide.
Dr. chim. ION CIOCĂZANU şi conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

heterociclic şi a grupelor funcţionale uzuale legate de el. De un mare interes teoretic, sînt cercetările asupra forţelor de legătură [33—36], calculul energiilor de legătură a hidrocarburilor şi energiile de rezonanţă a hidrocarburilor aromatice simple [37, 38]. Roberts şi Skinner [39] calculează, din date termice, căldurile de formare ale unor radicali alchil, precum şi energiile de rezonanţă. Una dintre cele mai bune şi mai complete metode de calcul al căldurilor de combustie în funcţie de structura unui compus este cea găsită de Kharasch [40]. Kharasch şi Sher [41] pun bazele acestei metode de calcul, care constă în determinarea numărului de electroni dintr-o moleculă, multiplicarea lui cu valoarea de combustie a fiecărui electron şi adăugarea de corecţii pentru caracteristici structurale şi funcţionale. Metoda este mai empirică şi mai puţin teoretică decît cele de mai sus şi este în concordanţă cu valorile observate. Starea fizică este lichidă, ceea ce constituie un avantaj, deoarece, la cei mai mulţi compuşi, sînt necesare puţine corecţii pentru calcularea valorilor. Metoda nu poate fi aplicată la compuşii heterociclici şi nu dă totdeauna rezultate bune la compuşi cu grupe funcţionale mai complicate. Calcularea numărului de electroni ce trebuie utilizat în ecuaţia de bază este uneori dificilă.

Numeroase articole dau metode empirice pentru calcularea căldurilor de combustie. Căldura de combustie pentru grupa metilenică se calculează din căldurile de combustie a membrilor succesivi din seriile omoloage ale: acizilor dicarboxilici cu lanţ neramificat [42], ale esterilor dimetilici [43], ale alcoolilor primari alifatici normali [44] şi ale acizilor malonici monoalchil substituiţi [45]. Calcule similare sînt făcute pentru hidrocarburile parafinice [46], pentru acizii alifatici monocarboxilici cloruraţi şi esterii lor [47]. Tehnici asemănătoare au fost aplicate de Rossini şi colaboratorii [48] la calcularea căldurilor de combustie, în funcţie de numărul de atomi de carbon ai alcoolilor primari alifatici normali. Pentru alcoolii cu lanţ mai lung ca al pentanolului, valorile căldurilor de combustie sînt situate pe o dreaptă, într-un sistem de coordonate perpendiculare. Ecuaţii de acelaşi tip s-au obţinut pentru estimarea căldurilor de combustie a hidrocarburilor parafinice [49] şi a alchilbenzenilor [50]. Pentru calcularea căldurilor de combustie la 11 serii omoloage de compuşi organici, Lautié [51] propune relaţii liniare, pe care, însă, nu le foloseşte la compuşii poli- şi heterofuncţionali. Pentru nitroalcani [52] şi nitroalcooli [53], Holcomb şi colaboratorii comunică o relaţie liniară între balanţa de oxigen şi căldura de combustie. Burlot şi colaboratorii [54] au găsit cîteva relaţii liniare, între căldura de combustie şi balanţa de oxigen, la diferite tipuri de substanţe explozive. Svietoslawski [55, 56] stabileşte efecte termochimice de grup, pentru grupele —N=O, —N=N—, şi —NO_2. Din studiul unor derivaţi nitro aromatici [57], se corelează efectul unei grupe nitro asupra căldurii de combustie. De asemenea, se calculează efectele grupelor carbonil, hidroxil şi a dublei legături asupra căldurilor de combustie [58]. Landrieu, Baylock şi Johnson [59] fac comparaţii între serii de derivaţi furanici şi benzenici. Un studiu efectuat pe compuşi furazanici şi furoxanici [60] evidenţiază o legătură similară cu aceea dintre azo- şi azoxiderivaţi [61]. Se calculează contribuţia grupei oximice [62]. Badoche corelează efectele produse asupra căldurii de combustie, prin introducerea de grupe nitro în nucleul benzenic [63], de grupe hidroxil şi metil în nucleul benzenic [64] şi de grupe hidroxil în nucleul benzenic, care conţine, deja, grupe nitro [65]. Matignon aplică informaţia obţinută din efectul introducerii unei grupe metil la un atom de azot în compuşi ciclici de uree pentru a deduce şi stabili formule de constituţie [66] şi cercetează diferenţa dintre grupele nitrozo substituite la carbon sau azot [67]. Rinkenbach [68] studiază efectul introducerii succesive de grupe nitro în nuclee aromatice şi relaţia dintre căldura de formare şi numărul de grupe nitro prezente în moleculă. Pentru hidrocarburi alifatice normale, monoolefine, alchilbenzeni normali, alchilciclopentani normali şi alchilciclohexani normali, Prosen, Johnson şi Rossini [69] dau o ecuaţie, în care căldura de formare este în funcţie, în special, de numărul de grupe CH_2 din lanţul alchil normal. Lothrop şi Handrick [70] consideră că balanţa de oxigen este dată de procentul de oxigen necesar pentru conversia completă a carbonului şi hidrogenului prezent, la dioxid de carbon şi apă. Ei nu fac distincţie între oxigenul deja legat la carbon şi hidrogen şi cel legat la azot, care este numit oxigen efectiv, şi care diferă de primul prin faptul că este labil şi ia parte la combustie. Definiţia balanţei de oxigen implică faptul că tot oxigenul reacţionează cu carbonul şi hidrogenul, pentru a forma dioxid de carbon (gaz) şi apă (lichidă). Handrick [71] descrie un sistem nou, simplu, bazat pe evidenţa experimentală adecvată, în care căldura molară de combustie a oricărei serii omoloage organice este o funcţie liniară de atomii de oxigen ce lipsesc din moleculă şi care sînt necesari pentru arderea compuşilor la dioxid de carbon, apă, azot, HX şi dioxid de sulf. La nitroderivaţi, Young, Keith, Stehle, Dzombak şi Hunt [72] găsesc o metodă simplă, prin care se obţin călduri de combustie fără constante specifice pentru fiecare compus. Relaţia liniară cu cele mai bune rezultate este un graf al căldurii de combustie în funcţie de numărul de atomi de oxigen necesari pentru arderea compusului la dioxid de carbon (g), apă (l) şi azot, la 25°C şi o atmosferă. Valorile pentru parafinele normale sînt situate, de asemenea, pe o linie dreaptă. Există o creştere aproape perfectă, de 157,44 kcal, pentru fiecare grupă CH_2, sau de 52,48 kcal, pentru fiecare atom de oxigen necesar, de aceea căldurile de combustie ale hidrocarburilor parafinice pot fi calculate prin ecuaţia (1):

$$-\Delta cH^\circ = 157{,}44n + 215{,}4 \quad (1)$$

în care n este numărul de grupe CH_2 din compus, sau prin ecuaţia (2):

$$-\Delta cH^\circ = 52{,}48s + 6 \quad (2)$$

în care s este numărul de atomi de oxigen necesari pentru combustie. Căldurile de combustie pentru monoolefinele normale se pot calcula prin ecuaţia (3):

$$-\Delta cH^\circ = 157{,}44n + 20 \quad (3)$$

Tabelul 1

CĂLDURI DE COMBUSTIE ALE UNOR NITRODERIVAȚI, kcal/mol (VOLUM CONSTANT, 298, K)*

Nr. crt.	Substanța	Formula brută	s atomi de oxigen	$-\Delta cH°$ exp. [72]	$-\Delta cH°$ ec(10)	$-\Delta cH°$ calc. ec. (9) [72]
1	Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	14,5	739,2	739,8	729,3
2	*o*-Nitrofenol	$C_6H_5ONO_2$	13,5	689,1	687,4	679,0
3	*m*-Nitrofenol	$C_6H_5ONO_2$	13,5	684,4	687,4	679,0
4	*p*-Nitrofenol	$C_6H_5ONO_2$	13,5	686,2	687,4	679,0
5	1-Amino-2-nitrobenzen	$C_6H_4NH_2NO_2$	15	765,8	766	754,5
6	1-Amino-3-nitrobenezen	$C_6H_4NH_2NO_2$	15	765,2	766	754,5
7	1-Amino-4-nitrobenzen	$C_6H_4NH_2NO_2$	15	761,0	766	754,5
8	*m*-Nitrobenzaldehidă	$C_6H_4CHONO_2$	15,5	800,4	792,2	779,6
9	*p*-Nitrobenzaldehidă	$C_6H_4CHONO_2$	15,5	792,7	792,2	779,6
10	Acid *o*-nitrobenzoic	$C_7H_5O_2NO_2$	14,5	729,8	739,8	729,3
11	Acid *m*-nitrobenzoic	$C_7H_5O_2NO_2$	14,5	729,1	739,8	729,3
12	Acid *p*-nitrobenzoic	$C_7H_5O_2NO_2$	14,5	728,3	739,8	729,3
13	*o*-Nitrotoluen	$C_6H_4CH_3NO_2$	17,5	897,0	897,0	880,2
14	*m*-Nitrotoluen	$C_6H_4CH_3NO_2$	17,5	889,7	897,0	880,2
15	*p*-Nitrotoluen	$C_6H_4CH_3NO_2$	17,5	888,6	897,0	880,2
16	5-Nitro-*o*-toluidină	$C_6H_3CH_3NH_2NO_2$	18	910,4	923,2	905,4
17	3-Nitro-*p*-toluidină	$C_6H_3CH_3NH_2NO_2$	18	915,1	923,2	905,4
18	*p*-Nitro-N-metilanilină	$C_6H_4CH_3NHNO_2$	18	924,3	923,2	905,4
19	*o*-Nitrofenetol	$C_8H_9ONO_2$	19,5	1021,2	1001,8	980,8
20	*m*-Nitrofenetol	$C_8H_9ONO_2$	19,5	1009,2	1001,8	980,8
21	*p*-Nitrofenetol	$C_8H_9ONO_2$	19,5	1006,0	1001,8	980,8
22	*o*-Nitroacetanilidă	$C_8H_8NONO_2$	19	973,9	975,6	955,7
23	*m*-Nitroacetanilidă	$C_8H_8NONO_2$	19	969,5	975,6	957,7
24	*p*-Nitroacetanilidă	$C_8H_8NONO_2$	19	968,2	975,6	955,7
25	Acid *o*-nitrocinamic	$C_9H_7O_2NO_2$	19,5	999,0	1001,8	980,8
26	Acid *m*-nitrocinamic	$C_9H_7O_2NO_2$	19,5	995,6	1001,8	980,8
27	Acid *p*-nitrocinamic	$C_9H_7O_2NO_2$	19,5	996,5	1001,8	980,8
28	Nitromesitilen	$C_9H_{11}NO_2$	23,5	1204,7	1211,4	1182,0
29	Nitronaftalină	$C_{10}H_7NO_2$	23,5	1190,5	1211,4	1182,0
30	*p*-Nitrobenzil	$C_7H_7NO_2$	30,5	1600,9	1578,2	1534,1
31	*p*-Nitrostiren	$C_6H_5CHCH(NO_2)$	19,5	999,3	1001,8	980,8
32	1-Fenil-2-nitropropen	$C_6H_5CHCNO_2CH_3$	22,5	1150,5	1159	1131,7
33	2-Metil-2-nitro-1-fenil-1-propanol	$C_4H_8OC_6H_5NO_2$	25,5	1308,5	1296,2	1282,6
34	2-Metil-2-nitro-3-fenil-1-propanol	$C_4H_8OC_6H_5NO_2$	25,5	1301,5	1296,2	1282,6
35	α-Nitrocamfor	$C_{10}H_{15}ONO_2$	26,5	1371,1	1368,6	1332,9
36	*o*-Dinitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)_2$	14	703,2	703,6	704,2
37	*m*-Dinitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)_2$	14	694,7	703,6	704,2
38	*p*-Dinitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)_2$	14	692,0	703,6	704,2
39	2,4-Dinitrofenol	$C_6H_3OH(NO_2)_2$	13	648,0	651,2	653,9
40	2,4-Dinitroanilină	$C_6H_3NH_2(NO_2)_2$	14,5	718,8	729,8	729,3
41	2,4-Dinitroanisol	$C_6H_3OCH_3(NO_2)_2$	16	827,9	808,4	804,8
42	3,5-Dinitrotoluen	$C_7H_6(NO_2)_2$	17	853,0	860,8	855,1
43	2,4-Dinitrotoluen	$C_7H_6(NO_2)_2$	17	849	860,8	855,1
44	2,6-Dinitrotoluen	$C_7H_6(NO_2)_2$	17	863	860,8	855,1
45	2,4-Dinitro-N-metilanilină	$C_6H_4CH_3N(NO_2)_2$	17,5	884,5	887,0	880,2
46	2-Amino-4,6-dinitrofenol	$C_6H_2OHNH_2(NO_2)_2$	13,5	676,8	677	679,0
47	2,4-Dinitrofenetol	$C_6H_3OC_2H_5(NO_2)_2$	19	950	965,6	955,7
48	2,4-Dinitro-1,3-dimetilbenzen	$C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$	20	1005	1018,0	1006,0
49	2,4-Dinitro-1,3-dimetilbenzen	$C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$	20	1000	1018,0	1006,0
50	Dinitromesitilen	$C_9H_{10}(NO_2)_2$	23	1175,7	1175,2	1156,9
51	1,5-Dinitronaftalină	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	23	1154,6	1175,2	1156,9
52	4,4-Dinitrohidrazobenzen	$(C_6H_4)_2(NH)_2(NO_2)_2$	29	1496,4	1489,6	1458,7
53	Dinitrostiren	$C_8H_6(NO_2)_2$	19	957,4	965,6	955,7
54	1,3,5-Trinitrobenzen	$C_6H_3(NO_2)_3$	13,5	663,7	667,4	679,0
55	1,2,4-Trinitrobenzen	$C_6H_3(NO_2)_3$	13,5	673,7	667,4	679,0
56	2,4,6-Trinitrofenol	$C_6H_2OH(NO_2)_3$	12,5	621,1	615	628,7
57	2,4,6-Trinitroclorbenzen	$C_6H_2Cl(NO_2)_3$	13	643,2	641,2	653,9
58	2,4,6-Trinitroanilină	$C_6H_2NH_2(NO_2)_3$	14	673,2	693,6	704,2
59	2,4,6-Trinitro-*m*-crezol	$C_6HCH_3OH(NO_2)_3$	15,5	770	772,2	779,6
60	2,4,6-Trinitrobenzaldehidă	$C_6H_2CHO(NO_2)_3$	14,5	729,1	719,8	729,3
61	2,4,6-Trinitroanisol	$C_6H_2OCH_3(NO_2)_3$	15,5	784,4	772,0	779,6
62	2,4,6-Trinitrotoluen	$C_7H_5(NO_2)_3$	16,5	816,9	824,6	829,9
63	2,4,6-Trinitro-N-metilanilină	$C_6H_2NHCH_3(NO_2)_3$	17	857,9	850,8	855,1
64	2,4,6-Trinitrofenetol	$C_6H_2OC_2H_5(NO_2)_3$	18,5	945	929,4	930,5
65	2,4,6-Trinitro-*m*-xilen	$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$	19,5	971,6	981,8	980,8
66	Trinitronaftalină	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	22,5	1109,3	1139	1131,7
67	2,4,6-Trinitrofenilmetilnitramidă	$C_7H_5N(NO_2)_4$	16,5	836,5	814,6	829,9
68	2,4,6-Trinitrotolil-3-metilnitramină	$C_8H_7N(NO_2)_4$	19,5	1009,3	971,8	980,8
69	2,3,4,6-Tetranitroanilină	$C_6HNH_2(NO_2)_4$	13,5	655	657,4	679,0
70	Hexanitrodifenilamină	$C_{12}H_4NH(NO_2)_6$	26,5	1317,6	1318,6	1332,9
71	N,N′-(Hexanitrodifenil)-etilendinitroamină	$C_{14}H_8N_{10}O_{16}$	32,0	1624	1586,8	1609,6

*Datele pentru $-\Delta cH°$ experimental, precum și cele calculate prin ecuația (9) sînt luate din lit. [72]

Tabelul 2

CĂLDURI DE COMBUSTIE ALE UNOR NITRODERIVAȚI CU NUCLEU AROMATIC, kcal/mol (VOLUM CONSTANT, 298 K).

Nr. crt.	Substanța	Formula brută	*s* atomi de oxigen	$-\Delta cH^\circ$ exp.	Lit.	$-\Delta cH^\circ$calc. (ecuația) (10), (12)	$-\Delta cH^\circ$ calc. ecuația (9)
1	2,3-Dinitroanilină	$C_6H_3NH_2(NO_2)_2$	14,5	733,6	73	729,8(10)	729,3
2	2,4-Dinitroanilină	$C_6H_3NH_2(NO_2)_2$	14,5	720,6	73	729,8(10)	729,3
3	2,6-Dinitroanilină	$C_6H_3NH_2(NO_2)_2$	14,5	724,3	73	729,8(10)	729,3
4	3,4-Dinitroanilină	$C_6H_3NH_2(NO_2)_2$	14,5	728,6	73	729,8(10)	729,3
5	3,5-Dinitroanilină	$C_6H_3NH_2(NO_2)_2$	14,5	727,1	73	729,8(10)	729,3
6	4-Nitro-2-diazofenol	$C_6H_4O(NO_2)N_2$	13	703	74	704,5(10)	653,9
7	4,6-Dinitro-2-diazofenol	$C_6H_3O(NO_2)_2N_2$	12,5	663,3	74	668,3(10)	628,7
8	2,6-Dinitro-4-diazo-*m*-crezol	$C_7H_5O(NO_2)_2N_2$	15,5	817,5	74	825,5(10)	779,6
9	2,3,6-Trinitro-4-diazofenol	$C_6H_2O(NO_2)_3N_2$	12	625	74	632,1(10)	603,6
10	2,6-Dinitrofenol	$C_6H_4O(NO_2)_2$	13	653,8	75	651,2(10)	653,9
11	4,6-Dinitro-2-aminofenol	$C_6H_3ONH_2(NO_2)_2$	13,5	677,5	75	677,4(10)	679,05
12	2,4,6-Trinitrorezorcină	$C_6H_3O_2(NO_2)_3$	11,5	549,8	75	562,6(10)	578,4
13	1,3,8-Trinitronaftalină	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	22,5	1 121,3	75	1 139 (10)	1 131,75
14	1,4,5-Trinitronaftalină	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	22,5	1 124,2	75	1 139 (10)	1 131,75
15	3-Nitrodifenil	$C_{12}H_9NO_2$	28,5	1 454,8	75	1 473,4(10)	1 433,55
16	4-Nitrodifenil	$C_{12}H_9NO_2$	28,5	1 448,8	75	1 473,4(10	1 433,55
17	Metilglioxal-bis-(2,4-dinitro)-fenilhidrazonă	$C_{15}H_{12}(NO_2)_4$	36	1 865,8	75	1 846,4(10)	1 810,8
18	Dinitrorezorcină	$C_6H_4O_6N_2$	12	583,2	75	598,8(10)	603,6
19	Benziliden-4-nitrofenil-acetonitril	$C_5H_{10}NNO_2$	35	1 802,3	76	1 789 (12)	1 760,5
20	*o*-Nitrobenziliden-4-nitro-fenilacetonitril	$C_{15}H_9N(NO_2)_2$	34,5	1 755,1	76	1 752,8(12)	1 735,35
21	*m*-Nitrobenziliden-4-nitro-fenilacetonitril	$C_{15}H_9N(NO_2)_2$	34,5	1 752,2	76	1 752,8(12)	1 735,35
22	*p*-Dimetilaminobenziliden-4-nitrofenilacetonitril	$C_{17}H_{15}N_2NO_2$	41,5	2 127,7	76	2 129,6(12)	2 047,4
23	*o*-Clorbenziliden-4-nitro-fenilacetonitril	$C_{15}H_9ClNNO_2$	34	1 770,7	76	1 736,6(12)	1 710,2
24	*m*-Clorbenziliden-4-nitro-fenilacetonitril	$C_{15}H_9ClNNO_2$	34	1 772,1	76	1 736,6(12)	1 710,2
25	*o*-Nitrobenzilidenfenil-acetonitril	$C_{15}H_{10}NNO_2$	35	1 796,3	77	1 789 (12)	1 760,5
26	*m*-Nitrobenzilidenfenil-acetonitril	$C_{15}H_{10}NNO_2$	35	1 793,68	77	1 789 (12)	1 760,5
27	*o*-Nitrobenzilidennaftil-acetonitril	$C_{19}H_{12}NNO_2$	44	2 254,96	78	2 260,6(12)	2 213,2
28	*m*-Nitrobenzilidennaftil-acetonitril	$C_{19}H_{12}NNO_2$	44	2 252,33	78	2 260,6(12)	2 213,2
29	*o*-Nitrobenzilidenfeniltetra-hidronaftilacetonitril	$C_{19}H_{16}NNO_2$	46	2 355,1	79	2 365,4(12)	2 313,8
30	*m*-Nitrobenzilidenfeniltetra-hidronaftilacetonitril	$C_{19}H_{16}NNO_2$	46	2 352,6	79	2 365,4(12)	2 313,8
31	*m*-Nitrobenziliden-4-izopro-pilfenilacetonitril	$C_{18}H_{16}NNO_2$	44	2 272,12	80	2 260,6(12)	2 213,2
32	*p*-Nitrobenziliden-4-izopro-pilfenilacetonitril	$C_{18}H_{16}NNO_2$	44	2 277,07	80	2 260,6(12)	2 213,2
33	*o*-Nitrobenziliden-4-clor-fenilacetonitril	$C_{15}H_9ClNNO_2$	34	1 716,4	81	1 736,6(12)	1 710,2
34	*m*-Nitrobenziliden-4-clor-fenilacetonitril	$C_{15}H_9ClNNO_2$	34	1 713,8	81	1 736,6(12)	1 710,2
35	*p*-Nitrobenziliden-4-clor-fenilacetonitril	$C_{15}H_9ClNNO_2$	34	1 717,9	81	1 736,6(12)	1 710,2

în care *n* este numărul de grupe CH_2 sau prin ecuația (4):

$$-\Delta cH^\circ = 42{,}48\,s + 20 \qquad (4)$$

în care *s* este numărul de atomi de oxigen necesari pentru combustie. Pentru acetilene, ecuațiile valabile sînt (5) și (6):

$$-\Delta cH^\circ = 157{,}44\,n + 148{,}26 \qquad (5)$$

$$-\Delta cH^\circ = 52{,}48\,s + 43{,}3 \qquad (6)$$

în care *n* este numărul de grupe CH_2, iar *s* este numărul de atomi de oxigen necesari pentru combustie. Căldurile de combustie pentru amide (formamidă, acetamidă, propionamidă, butiramidă) se pot calcula prin ecuația (7):

$$-\Delta cH^\circ = 51{,}8\,s \qquad (7)$$

iar pentru seriile benzenice, prin ecuația (8):

$$-\Delta cH^\circ = 52{,}4\,s \qquad (8)$$

în care *s* este numărul de atomi de oxigen necesar pentru combustie. Relația (9) folosită pentru nitroderivați [72] dă rezultate bune. Autorii aplică această relație la numeroși nitroderivați [72]:

$$-\Delta cH^\circ = 50{,}3\,s \qquad (9)$$

Metoda propusă

În cazul nitroderivaților cu nuclee aromatice, în care grupa nitro este legată, fie de nucleu, fie de catena laterală, se obțin valori mai bune decît cele calculate în literatură [72] cu ajutorul relației (9),

prin folosirea relaţiei propuse, (10) ($n=1$—8; s = numărul de atomi de oxigen necesari pentru combustie), care este o modificare a relaţiei (8) pentru seriile benzenice, cu corecţii pentru grupele nitro, şi anume, cu 20 kcal/mol pentru prima grupă nitro şi cu cîte 10 kcal/mol pentru celelalte grupe:

$$-\Delta cH^\circ = 52{,}4\,s - 20 - (n-1)10 \qquad (10)$$

Pentru nitroderivaţii cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x(NO_2)_n$, numărul de atomi de oxigen s necesari pentru combustie la dioxid de carbon, apă, azot, HX se calculează prin relaţia (11):

$$s = 2a + \frac{b-x}{2} - d \qquad (11)$$

În cazul benzilidenfenilacetonitrililor, benzilidennaftilacetonitrililor şi benzilidentetrahidronaftilacetonitrililor, se propune relaţia (12), care este de fapt relaţia (10) modificată cu o corecţie de 25 kcal/mol pentru dubla legătură etilenică:

$$-\Delta cH^\circ = 52{,}4\,s - 45 - (n-1)10 \qquad (12)$$

Discutarea rezultatelor

În tabelele 1 şi 2 sînt prezentate datele obţinute prin utilizarea metodei propuse. În tabelul 1 sînt trecute căldurile de combustie calculate prin ecuaţia (10), pentru 70 de nitroderivaţi cu nuclee aromatice cu gruparea nitro prinsă, fie de nucleu, fie de catena laterală şi pentru un derivat cicloalcanic, α-nitrocamfor. Paralel, sînt trecute căldurile de combustie experimentale, precum şi cele calculate prin ecuaţia (9) [72]. Din compararea rezultatelor, se constată că, la 47 de nitroderivaţi, valorile calculate prin ecuaţia propusă (10) sînt mai apropiate de datele experimentale şi, numai la 23 de nitroderivaţi, valorile sînt mai puţin exacte decît cele calculate în literatură [72] prin ecuaţia (9). La unul din produse (*p*-nitrotoluen), căldurile de combustie calculate prin ambele ecuaţii au diferenţe egale faţă de valoarea obţinută experimental.

Întabelul 2 sînt trecute căldurile de combustie pentru alţi 35 de nitroderivaţi cu nuclee aromatice, atît cele experimentale găsite în literatură [73—81], cît şi cele calculate prin ecuaţiile propuse (10 şi 12) şi prin ecuaţia (9) din literatură [72]. Comparînd rezultatele, se constată că cele obţinute prin ecuaţiile (10 şi 12), mai apropiate de datele experimentale, sînt în număr de 24, pe cînd, din cele calculate prin ecuaţia (9), doar 11 sînt mai bune.

În total s-a folosit metoda propusă pentru calcularea căldurilor de combustie la 105 nitroderivaţi cu nuclee aromatice şi la un nitroderivat cu nucleu cicloalcanic, obţinîndu-se rezultate mai apropiate de valorile experimentale la 71 de compuşi şi numai la 34 mai puţin exacte decît cele calculate prin ecuaţia (9) descrisă în literatură [72].

Bibliografie

1. PAULING, L. „Nature of the Chemical Bond", New York, 1940, p. 47.
2. WHELAND, G. W., „Theory of Resonance", New York, 1944, p. 52.
3. KLAGES, F., Chem. Ber., **82**, 1949, p. 358.
4. BICHOWSKY, F. R. şi ROSSINI, F. D., „Thermochemistry of the Chemical Substances", New York, 1936.
5. HUGGINS, M. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4 123.
6. ROSSINI, F. D., PITZER, K. S., TAYLOR, W. J., EBERT, J. P., KILPATRICK, J. E., BECKET, C. W., WILIAMS, M. G. şi WERNER, H. G., „Selected Values of Properties of Hydrocarbons", National Bureau of Standards, 1947.
7. FRANKLIN, J. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4 278.
8. ALBERT, A. şi WILLIS, J. B., Nature, **157**, 1946, p. 341.
9. MACCOLL, A., J. Am. Chem. Soc., 1946, p. 670.
10. WILLIS, J. B., Trans. Faraday Soc., **43**, 1947, p. 97.
11. ROSSINI, F. D., Ind. Eng. Chem., **29**, 1937, p. 1 424.
12. ANDERSON, G. M. şi GILBERT, E. C., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1942, p. 2 369.
13. COATES, G. E. şi SUTTON, L. E., J. Chem. Soc., 1948, p. 1187.
14. COLE, L. G. şi GILBERT, E. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5 423.
15. GOSSELIN, S., Bull. Soc. Chim. **12**, 1945, p. 1 945.
16. POLONSKII, T. M., Naucinîi Zapiski Harkov Pligraf. Inst. 1940, nr. 5, p. 103; Him. Referat Jurn. **4**, 1941, p. 26.
17. JANECKA, E., Z. anorg. allgem. Chem., **196**, 1931, p. 337.
18. JANECKE, E., Elektrochem., **40**, 1934, p. 462.
19. JONES, W. H. şi STARR, C. E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 1941, p. 287.
20. LENHARD, B., Z. Naturforsch , 1949, p. 257.
21. BRUTSZKUS, M., Compt. rend., **204**, 1937, p. 490.
22. BRUTZKUS, M., Compt. rend., **204**, 1937, p. 1 802.
23. REBEK, M., Monatsch., **72**, 1940, p. 57.
24. REBEK, M., Monatsch., **73**, 1941, p. 259.
25. BRUTZKUS, M., Compt. rend. **204**, 1937, p. 574.
26. ANDERSON, J. M. şi BEYER, G. H., WATSON, K. M., Natl. Petrolem News, **36**, 1944, p. 47.
27. HOUGEN, O. A. şi WATSON, K. M., „Chemical Process Principles", Part II, New York, 1947, p. 758.
28. PLATT, J. R., J. Chem. Phys., **15**, 1947, p. 419.
29. SONDERS, M., MATTHEWS, C. S. şi HURD, C. O., Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 048.
30. FRANKLIN, J. L., Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 070.
31. STERN, A. şi KLEBS, G., Ann. **500**, 1932, p. 91.
32. STERN, A. şi KLEBS, G., Ann. **500**, 1933, p. 287.
33. COTTRELL, T. L. şi SUTTON, L. E., Quart. Rev., **2**, 1948, p. 260.
34. LONG, L. H., Nature, **162**, 1948, p. 344.
35. SKINNER, H. A., SPRINGALL, H. D., Nature, **162**, 1948, p. 343.
36. WALSH, A. D., Trans. Farady Soc., **43**, 1947, p. 60.
37. COTTRELL, T. L., J. Chem. Soc. 1948, p. 1 448.
38. COTTRELL, T. L., „Strengths of Chemical Bonds", London, 1954.
39. ROBERTS, J. S., şi SKINNER H. A., Trans. Faraday Soc., **45**, 1949, p. 339.
40. KHARASCH, M. S., Bur. Standards J. Research., **2**, 1929, p. 359.
41. KHARASCH, M. S. şi SHER, B., J. Phys. Chem., **29**, 1925, p. 625.
42. VERKADE, P. E., HARTMAN, H. şi COOPS, J., Rec. trav. chim., **45**, 1926, p. 373.
43. VERKADE, P. E. şi COOPS, J., HARTMAN, H., Rec. trav. chim., **45**, 1926, p. 585.
44. VERKADE, P. E. şi COOPS, J., Rec. trav. chim., **46**, 1927, p. 903.
45. VERKADE, P. E. şi COOPS, J., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **36**, 1933, p. 76.
46. BANSE, H. şi PARKS, G. S., J. Am. Chem. Soc., **55**, 1933, p. 3 223.
47. SCHJANBERG, E., Z. physik. Chem. Al 72, 1935, p. 197.
48. ROSSINI, F. D., Bur. Standards J. Research, **13**, 1934, p. 189.
49. PROSEN, E. J. şi ROSSINI, F. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **34**, 1945, p. 263.
50. PROSEN, E. J., JOHNSON, W. H. şi ROSSINI, F. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **36**, 1946, p. 455.
51. LAUTIÉ, R., Bull. soc. chim., **45**, 1929, p. 36.
52. HOLCOMB, D. E. şi DORSEY C. L., Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 2 788.
53. CURRIE, R. M., BENNETT, C. O. şi HOLCOMB, D. E., Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 329.
54. BURLOT, E., THOMAS, M. şi BADOCHE, M., Mem. poudres, **29**, 1939, p. 226.
55. SVIETOSLAWSKI, V., J. Russ. Phys. Chem. Soc., **41**, 1909, p. 387.
56. SVIETOSLAWSKI, V., Z. physik. Chem. **72**, 1910, p. 49.
57. SWARTS, F., Rec. trav. chim., **33**, 1914, p. 281.
58. BARKER, M. F., J. Phys. Chem., **29**, 1925, p. 1 345.
59. LANDRIEU, P., BAYLOCK, F., JOHNSON, J. R., Bull. soc. chim., **45**, 1929, p. 36.
60. MILONE, M., Gazz. chim. ital., **61**, 1931, p. 153.
61. LEMOULT, P., Ann. chim. et. phys., /8/1, 1903, p. 496.
62. MILONE, M., VENTURELLO, G., Gazz. chim. ital., **66**, 1936, p. 808.
63. BADOCHE, M., Bull. soc. chim., **6**, 1939, p. 570.
64. BADOCHE, M., Bull. soc. chim., **8**, 1941, p. 1 212.
65. BADOCHE, M., Bull. soc. chim., **9**, 1942, p. 86.
66. MATIGNON, C., Ann. chim. et phys., **28**, 1893, p. 510.
67. MATIGNON, C., şi DELIGNY, A., Compt. rend., **125**, 1897, p. 1103.
68. RINKENBACH, W. H., J. Am. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 116.
69. PROSEN, E. J., JOHNSON, W. H. şi ROSSINI, F. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **37**, 1946, p. 51.
70. LOTHROP, W. C. şi HANDRICK, G. R., Chem. Revs., **44**, 1949, p. 419.
71. HANDRICK, G. R., Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 1 366.
72. YOUNG, J. A., KEITH, J. E., STEHLE, P., DZOMBAK, W. C. şi HUNT, H., Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 1 375.
73. MACHARACEK, K., ZAKHAROV, A. S. şi ALESHINA, L. A., Chem. Prumysl., **12**, 1962, p. 23.
74. GLOWIAK, B., Chem. Stosowana, **5**, 1961, p. 572; C. A. 57, 1962, p. 3 687.
75. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Springer Verlag, Berlin, 1961, vol. II, p. 179.
76. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 987.
77. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, 1982, p. 432.
78. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim., (Bucureşti), **29**, 1978, p. 114.
79. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, 1986, p. 960.
80. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, 1985, p. 220.
81. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O. şi ZĂVOIANU, R., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, 1985, p. 1 099.

Intrat în redacţie: 16.VI.1988

NECULAI BÎLBĂ
NICOLAE NAUM
DOINA BÎLBĂ
VASILE ABABI

Mordenit sintetic

I. Structură, sinteză și analiză de faze

C.Z.: 661.183.124:541.6

Mordenitul se obține în cadrul sistemului $Na_2O.Al_2O_3.SiO_2.H_2O$ prin sinteză hidrotermală la 150—200°C plecînd de la amestecuri inițiale reactive, ale căror reactanți oxidici, exprimați sub forma rapoartelor molare, corespund valorilor : SiO_2/Al_2O_3 = 10—16, $Na_2O/SiO_2 < 0,3$, H_2O/Na_2O = 40—60. Valori diferite ale acestor rapoarte molare în amestecurile inițiale duc la modificarea purității fazice (cu apariția analcimului, cuarțului sau amestecul lor cu mordenit), a cristalinității speciilor monofazice, precum și a morfologiei cristalelor. Puritatea fazică s-a determinat din spectrele DRX, pe baza datelor ASTM caracteristice, iar cristalinitatea, prin însumarea intensităților liniilor corespunzătoare planelor [hKl], [110], [200], [111], [330], [150], [202], [350], [511], [530] și [402] și compararea cu o probă etalon.

The mordenite is obtained within the $Na_2O.Al_2O_3.SiO_2.H_2O$ system by hydrothermal synthesis at 150—200°C starting from reactive mixtures, the oxide reagents expressed as molar rations, corresponding to the following values: SiO_2/Al_2O_3 = 10—16, $Na_2O/SiO_2 < 0.3$, H_2O/Na_2O = 40—60. Different values of these molar ratios in the initial mixtures lead to the modification of the phase purity (with the formation of analcine, quartz or their mixtures with mordenite), of the crystallinity of the single-phase species, and of the crystalline morphology. The phase purity has been determined by DRX spectra, based on the characteristic ASTM data, and the crastallinity has been determined by the addition of the intensities of the lines corresponding to the planes [hKl], [110], [200], [111], [330], [150], [202], [350], [511], [530] and [420] and by the comparison to a standard sample.

Мордент получают в рамках системы $Na_2O.Al_2O_3.SiO_2.H_2O$ гидротермическим синтезом при 150—200° исходя из первоначальных реакционноспособных смесей, в которых оксидные реактанты, выраженные в форме молярных соотношений, отвечают значениями: SiO_2/Al_2O_3 = 10—16, $Na_2O/SiO_2 <$ 0,3, H_2O/Na_2O = 40—60. Различные значения этих молярных соотношений в первоначальных смесях приводят к изменению фазовой чистоты (с появлением аналцима, кварца или их смеси с морденитом), кристалличности монофазных специй, а также морфологии кристаллов. Фазовая чистота определялась при помощи спектров DRX на основе характерных данных ASTM, а кристалличность путём суммирования интенсивностей линий соответствующих плоскостям [hKl], [110], [200], [111], [330], [150], [202], [350], [511], [530] и [402] и сравнения с эталонной пробой.

I. Studiu de literatură

1. *Metode de sinteză a mordenitului*

Mordenitul este un zeolit „mediu silicios", în care raportul atomic Si/Al variază între 4,5—5,5 [1], uneori ajungînd pînă la 15 [2]. Datorită stabilității termice ridicate (~900 °C), a rezistenței deosebite la acțiunea fluidelor acide și a proprietății de sită moleculară, mordenitul este larg utilizat în practica industrială, drept catalizator selectiv în reacțiile de cracare, hidrocracare, izomerizare, hidroizomerizare, alchilare, transalchilare, disproporționare, polimerizare, deshidratare, reformare sau drept adsorbant selectiv pentru unele componente polare gazoase (H_2S, SO_2, CS_2, NH_3) sau lichide (H_2O) aflate în amestecuri.

Mordenitul a fost identificat mai întîi în diverse depozite naturale, fiind unul din primii zeoliți cercetați pentru proprietățile sale de sită moleculară.

Prima sinteză a fost comunicată de Leonard, în 1927 [3, 4], dar primul studiu sistematic asupra sintezei hidrotermale, plecînd de la geluri de aluminosilicat sodic, a fost efectuat de către Barrer, în 1948 [5], fiind simbolizat Na—D.

Dr. chim. NECULAI BÎLBĂ, dr. chim. NICOLAE NAUM, dr. chim. DOINA BÎLBĂ și dr. ing. VASILE ABABI, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Compoziţia amestecului iniţial, natura materiilor prime, temperatura şi durata de cristalizare sînt parametrii care influenţează cristalizarea mordenitului ca o singură fază sau ca un amestec de faze.

Cele mai multe studii cu privire la sinteza mordenitului au fost efectuate în cadrul sistemului $Na_2O . Al_2O_3 . SiO_2 . H_2O$ cu obţinerea mordenitului sodic, NaM [2, 5—28].

Pe baza proprietăţilor adsorbtive s-au identificat două forme cristaline şi anume: a) mordenit cu pori mici, care admite molecule cu diametru mai mic de 4,3 Å şi b) mordenit cu pori mari, care admite molecule cu diametru mai mic de 8,0 Å. Din punctul de vedere al structurii, determinată prin metoda DRX, cele două forme cristaline sînt identice.

Prima sinteză a mordenitului cu pori mari a fost realizată în anul 1960 de către Sand [10], fiind cunoscut sub denumirea de Zeolon (Norton Co.).

Sinteza mordenitului cu pori mici este influenţată de natura materiilor prime şi de temperatură, în timp ce sinteza mordenitului cu pori mari este determinată de conţinutul de apă al amestecului iniţial [15]. Mordenitul natural, cît şi cel sintetic, obţinut, în general, la temperaturi mai mari de 180°C prezintă proprietăţile mordenitului cu pori mici. Pe cale chimică, în special prin tratare cu acizi minerali tari, mordenitul cu pori mici este trecut în mordenit cu pori mari [15].

Prin sinteză directă, pe lîngă mordenitul sodic, a fost obţinut şi mordenitul cu calciu [29—31], cu stronţiu [32], cu litiu [33—34] şi, mai recent, cu potasiu [35].

2. *Structura mordenitului sintetic*

Mordenitul este un zeolit lamelar fibros a cărui structură cristalină a fost determinată de către Meier [36]. Celula elementară crtorombică a mordenitului sodic hidratat corespunde formulei oxidice $(Na_2O)_4 \cdot (Al_2O_3)_4 \cdot (SiO_2)_{40} \cdot 24\ H_2O$, are dimensiunile: $a = 18{,}13$ Å, $b = 20{,}49$ Å, $c = 7{,}52$ Å şi aparţine grupului spaţial Cmcm. Unităţile primare de construcţie, respectiv tetraedrele $[TO_4]$, se unesc între ele, cu formarea unor inele de 4 şi de 5 tetraedre. Unitatea secundară de construcţie (SBU) a reţelei mordenitului o constituie grupul T_8O_{16}, conţine 4 inele de tetraedre şi este de tipul 5—1 [37] (fig. 1, a şi b).

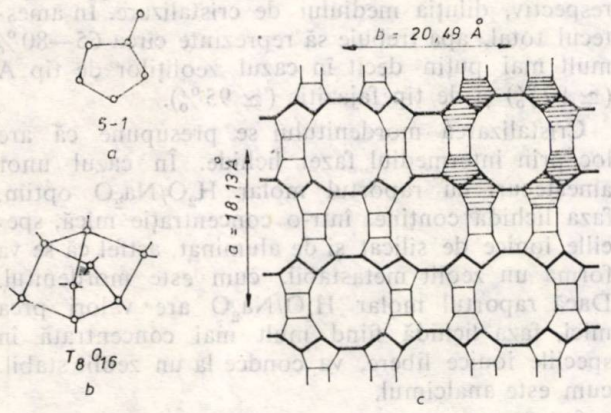


Fig. 1. Structura reţelei cristaline a mordenitului: *a* — unitate secundară de construcţie 5—1; *b* — configuraţia unităţilor structurale 5—1; *c* — secţiune transversală prin reţeaua mordenitului (fiecare intersecţie este locul unui atom *T* — Si sau Al — iar fiecare linie semnifică unirea atomilor *T* prin punţi de oxigen).

Structura cristalină a mordenitului constă din lanţuri de inele de 4 tetraedre dispuse orizontal, separate prin perechi de inele de 5 tetraedre dispuse înclinat, care, prin unire laterală, formează inele deformate de 12 tetraedre (fig. 1, c). Tetraedrele $[AlO_4]$ se găsesc în alternanţă cu tetraedrele $[SiO_4]$ în cadrul inelelor de 4 [38].

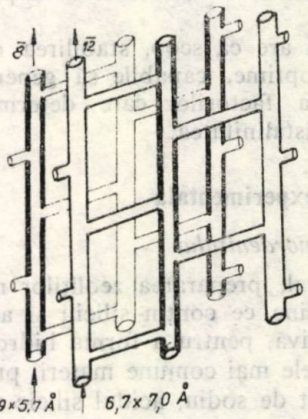


Fig. 2. Reprezentarea sistemului de canale în mordenit.

Pe verticală, aceste inele formează canale eliptice paralele neintersectabile, cu diametrul minim şi maxim de 6,7×7,0 Å (diametrul teoretic al inelului de 12 este de 7,73 Å). Pereţii acestor canale conţin inele de 4, 5, 6 şi 8 tetraedre, ultimele permiţînd accesul între canalele adiacente, prin treceri în zigzag. Apare, astfel, un nou tip de canale, perpendiculare pe primul tip, a căror secţiune eliptică corespunde diametrului minim şi maxim de 2,9×5,7 Å (diametrul teoretic al inelului de 8 este 4,35 Å) (fig. 2).

În acest aranjament, canalele eliptice mari sînt efectiv izolate unele de altele, pentru moleculele al căror diametru critic este mai mare de 4 Å. În consecinţă, în funcţie de dimensiunile moleculelor adsorbite, mordenitul poate fi considerat ca zeolit cu sistem monodimensional neintersectabil de canale (1—D), în care accesul este datorat inelului de 12 membri (6,7×7,0 Å) sau cu sistem bidimensional (2—D) intersectabil, în care accesul este datorat şi inelului de 8 membri (2,9×5,7 Å) [39].

Mordenitul sintetic cu pori mari are sistemul de canale (1—D) liber pentru adsorbţia unor molecule mari, ca de exemplu benzen (3,4×6,2×6,9 Å), ciclohexan (4,7×6,2×6,9 Å), *p*-xilen (3,7×6,2×8,6 Å) sau mesitilen (3,7×7,8×8,5 Å). Adsorbţia mesitilenului are loc, însă, mai încet (~7% după 6 ore, la 20°C), datorită dimensiunii critice a moleculei (7,8 Å), mai mare decît secţiunea cristalografică a inelului de 12, de circa 7,0 Å. Dimensiunea cristalografică a inelului ţine seama de raza atomului de oxigen, iar dimensiunea efectivă (~8,0 Å) are în vedere şi vibraţia termică a moleculei, precum şi a reţelei.

Mordenitul sintetic cu pori mici are canalele mari blocate şi adsoarbe molecule cu secţiune critică mai

mică de ~4,5 Å, ca de exemplu *n*-hexan (3,9×4,3×9,1 Å).

Diferența între proprietățile de adsorbție ale celor două forme de mordenit a fost atribuită, pe de o parte, blocării canalelor cu cationi Na^+ și cu fază amorfă, iar pe de altă parte, defectelor de legare a tetraedrelor, prin care se întrerupe continuitatea canalelor [15,40—41]. Studii detaliate au arătat că mordenitul cu pori mici prezintă defecte de structură datorate condițiilor de sinteză, în care are loc un proces de nucleere bidimensională pe fețele [010], [38].

Lucrarea are ca scop, stabilirea domeniului de compoziții optime, capabile să genereze mordenit, precum și a factorilor care determină puritatea fazică și cristalinitatea.

II. Partea experimentală

1. *Sinteza mordenitului*

În general, prepararea zeoliților necesită soluții apoase alcaline, ce conțin siliciu și aluminiu într-o formă reactivă, pentru a forma hidrogeluri cît mai instabile. Cele mai comune materii prime sînt soluția de silicat de sodiu, acidul silicic sau silicagelul, hidroxidul de aluminiu, soluția de aluminat de sodiu, azotatul sau sulfatul de aluminiu și hidroxidul de sodiu.

Ca sursă de siliciu, s-a utilizat soluția tehnică de silicat de sodiu (400 g SiO_2/l, 140 g Na_2O/l), iar ca sursă de aluminiu, s-a folosit sulfatul de aluminiu. Prin utilizarea soluțiilor acide de sulfat de aluminiu, în locul soluției alcaline de aluminat de sodiu, se obțin geluri reactive, bogate în aluminosilicat amorf, din care cristalizează mordenit cu puritate fazică și cristalinitate maximă. Pentru realizarea unui anumit *p*H al soluției de amestec, s-au folosit, după caz, acidul sulfuric sau hidroxidul de sodiu. La adăugarea, sub agitare, a soluției de sulfat de aluminiu peste soluția de silicat de sodiu, are loc coprecipitarea cu formarea unei dispersii apoase alcaline suprasaturate, ce conține particule de aluminosilicat, ioni de silicat și de aluminat. Amestecul, introdus într-o autoclavă, este supus cristalizării, la 170—200°C, sub presiune autogenă, cu agitare intermitentă, timp de 10—20 ore. După filtrare, spălare și uscare la 110°C s-au determinat puritatea fazică și cristalinitatea prin metoda DRX.

Au fost supuse cristalizării, compoziții inițiale diferite, în scopul delimitării domeniului de cristalizare a mordenitului ca o singură fază și cu un randament maxim. Compoziția inițială s-a exprimat sub forma raporatelor molare SiO_2/Al_2O_3, Na_2O/Al_2O_3, H_2O/Al_2O_3m, Na_2O/SiO_2 și H_2O/Na_2O. Au fost supuse cristalizării amestecuri ale căror rapoarte molare au variat în limitele: 8—16, 12—1,8, 84—600, 1,0—0,12 și 30—120.

Domeniul de cristalizare al mordenitului, ca o singură fază, este reprezentat în figura 3, sub forma diagramei de compoziție, în care reactanții SiO_2, Al_2O_3 și Na_2O sînt exprimați în % molare.

Mordenitul cristalizează din amestecuri inițiale ce conțin 68—86% SiO_2, 10—24% Na_2O,4—8% Al_2O_3 (procente molare).

Compoziția amestecului inițial are rol hotărîtor, iar compozițiile de graniță conduc ușor la amestecuri de faze cristaline. Cel mai adesea, sinteza mordenitului este însoțită de formarea analcimului,

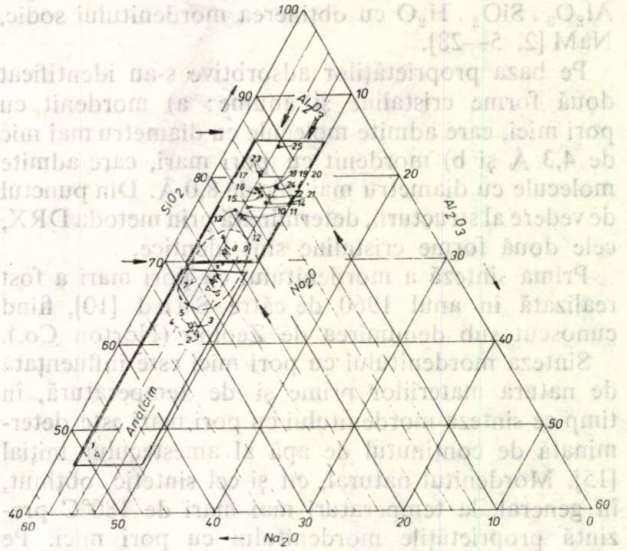


Fig. 3. Diagrama compozițiilor reactante favorabile cristalizării mordenitului, la 170—200°C:
● — mordenit; Δ — analcim.

un zeolit cu structură stabilă (dacă amestecul este prea alcalin), sau de formarea cuarțului (dacă amestecul este bogat în silice și cristalizarea are loc la peste 200°C).

Amestecuri inițiale, avînd rapoartele molare $SiO_2/Al_2O_3 = 10—16$, $Na_2O/SiO_2 < 0,3$, $H_2O/Na_2O = 40—60$ și *p*H inițial de 8—11, conduc la mordenit cristalin. Amestecurile inițiale, în care raportul $Na_2O/SiO_2 > 0,3$, conduc, în funcție de mărimea raportului SiO_2/Al_2O_3 și H_2O/Na_2O, la analcim, la amestec de analcim-mordenit sau de mordenit-analcim. În timpul cristalizării, are loc creșterea *p*H-ului soluției, care nu trebuie să depășească valoarea 13, la care mordenitul se degradează și trece în analcim.

Un rol important îl are și raportul H_2O/Na_2O, respectiv, diluția mediului de cristalizare. În amestecul total, apa trebuie să reprezinte circa 65—80% mult mai puțin decît în cazul zeoliților de tip A (≃ 97%) și de tip fajazitic (≃ 95%).

Cristalizarea mordenitului se presupune că are loc prin intermediul fazei lichide. În cazul unor amestecuri cu raportul molar H_2O/Na_2O optim, faza lichidă conține. într-o concentrație mică, speciile ionice de silicat și de aluminat, astfel că se va forma un zeolit metastabil, cum este mordenitul. Dacă raportul molar H_2O/Na_2O are valori prea mici, faza lichidă fiind mult mai concentrată în speciile ionice libere, va condce la un zeolit stabil. cum este analcimul.

În timpul cristalizării mordenitului, are loc un transfer continuu de masă între faza solidă amorfă și faza lichidă, solidul amorf se dizolvă, iar nucleele cristaline, formate în soluție, cresc, transformîn-

du-se în cristale. Prin analiza fazei cristaline din amestecul solid, la diverse intervale de timp de cristalizare, se obţine curba de cristalizare, care descrie cinetica cristalizării. Pentru amestecuri iniţiale avînd compoziţia 3,0 $Na_2O \cdot Al_2O_3$ 15 $SiO_2 \cdot 168$ H_2O, curbele de cristalizare la 175 $\pm$ 5°C sînt prezentate în figura 4.

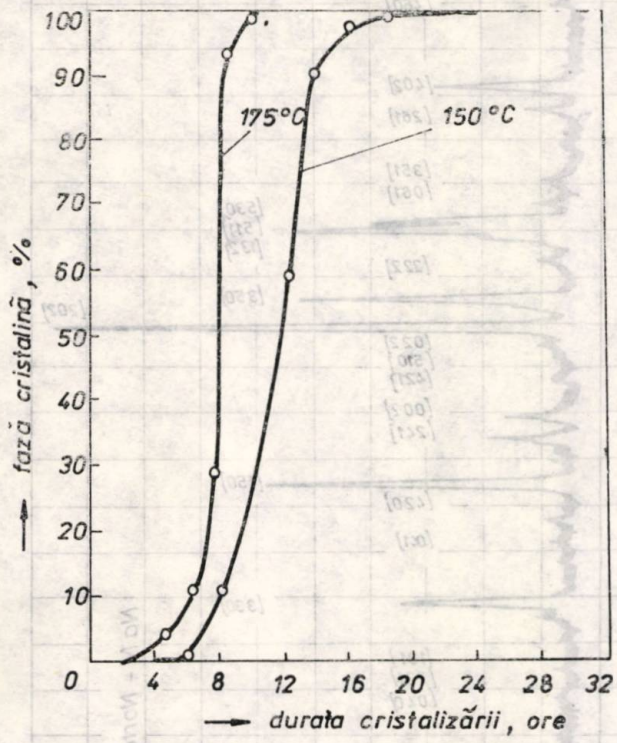


Fig. 4. Curba de cristalizare a mordenitului din amestecuri cu compoziţia: 3,0$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 16SiO_2 \cdot 168$ H_2O, la 175 $\pm$ 5°C şi 150 $\pm$ 5°C

Se constată existenţa unei perioade de inducţie, după care are loc repede cristalizarea. Perioadei de inducţie îi corespund dizolvarea fazei solide amorfe, suprasaturarea fazei lichide în specii ionice şi apariţia germenilor de cristalizare insolubili (nucleerea). Creşterea cristalelor modifică continuu echilibrul solid — amorf — soluţie, iar reactantul — limită este ionul de aluminat.

Forma sigmoidală a curbei de cristalizare sugerează natura autocatalitică a cristalizării, datorată, probabil, primelor cristale formate. Acţiunea autocatalitică este în concordanţă cu suprimarea perioadei de inducţie, prin însămînţarea amestecului iniţial cu cristale de mordenit. Perioada de inducţie se măreşte odată cu scăderea temperaturii de cristalizare şi a alcalinităţii amestecului. De asemenea, prin utilizarea soluţiei de sulfat de aluminiu pe lîngă cea de silicat de sodiu, rezultă ioni SO_4^{2-} şi Na^+, care, mărind viscozitatea fazei lichide, reduc mobilitatea speciilor ionice capabile să nucleeze şi, astfel, favorizează cristalizarea mordenitului.

2. *Analiza de faze a mordenitului sintetizat*

Produsele cristalizate, obţinute după spălare la pH = 10 şi uscare la 110°C, au fost analizate prin metoda DRX, în vederea identificării fazelor cristaline prezente şi a cristalinităţii. S-a utilizat un difractometru TUR M-62 cu contor proporţional, folosind radiaţia monocromatică $Cu_{K\alpha}$ cu filtru de nichel. Identificarea liniilor de difracţie specifice mordenitului sodic s-a făcut pe baza datelor calculate şi a celor experimentale, publicate de Sherman şi Bennett [42]. Dispunerea liniilor de difracţie şi intensitatea lor corespund mordenitului sodic cu simetria Cmcm.

Cristalinitatea s-a apreciat prin compararea sumei intensităţii picurilor corespunzătoare planelor [hKl], [110], [200], [111], [330], [150], [202], [350], [511], [530], [402], din probele obţinute, cu cea corespunzătoare unei probe-etalon (NaM — Norton Co.), a cărei cristalinitate s-a considerat 100%. În figura 5 este prezentat, comparativ, spectrul DRX al probei 23 (amestec iniţial: 3,0 Na_2O. Al_2O_3 . 16 SiO_2 . 168 H_2O) şi al probei-etalon, faţă de care cristalinitatea este de 115%.

Cristalinitatea probei de mordenit poate fi apreciată şi prin intensitatea perechilor de linii de difracţie corespunzătoare planelor [111] şi [130], [241] şi [002], respectiv, [511] şi [530].

III. Concluzii

Mordenitul cristalizează în sistemul Na_2O . Al_2O_3 . SiO_2 . H_2O din amestecuri iniţiale reactive, care conţin 68—86% SiO_2, 4—8% Al_2O_3, 10—24% Na_2O (% moli) şi ale căror rapoarte molare oxidice corespund valorilor: $SiO_2/Al_2O_3 \geqslant 10$ (obişnuit, 12—16), $Na_2O/SiO_2 < 0{,}3$, $H_2O/Na_2O = 40$—60.

Puritatea fazică şi cristalinitatea mordenitului, obţinut din geluri amorfe, avînd raportul molar $SiO_2/Al_2O_3 > 10$, este determinată, în principal, de valoarea rapoartelor molare Na_2O/SiO_2 (alcalinitatea) şi H_2O/Na_2O (diluţia) şi apoi de temperatură şi durata cristalizării.

Creşterea raportului molar Na_2O/SiO_2 sau micşorarea raportului H_2O/Na_2O, în amestecul iniţial duce la modificarea proporţiei dintre particulele de aluminosilicat amorf şi ionii de silicat şi aluminat din soluţie. Prezenţa, în exces, a ionilor liberi de silicat şi aluminat favorizează cristalizarea analcimului. Pe de altă parte, sub influenţa alcalinităţii libere ridicate a fazei lichide (pH $\geqslant$ 13), mordenitul cristalizat suferă, în timp, un proces de conversie în analcim. În amestecul total, apa trebuie să reprezinte circa 65—80% pentru a se obţine hidrogeluri consistente cu rezistenţă mare la curgere.

Cinetica cristalizării mordenitului, din geluri ce corespund valorilor optime ale rapoartelor molare, are

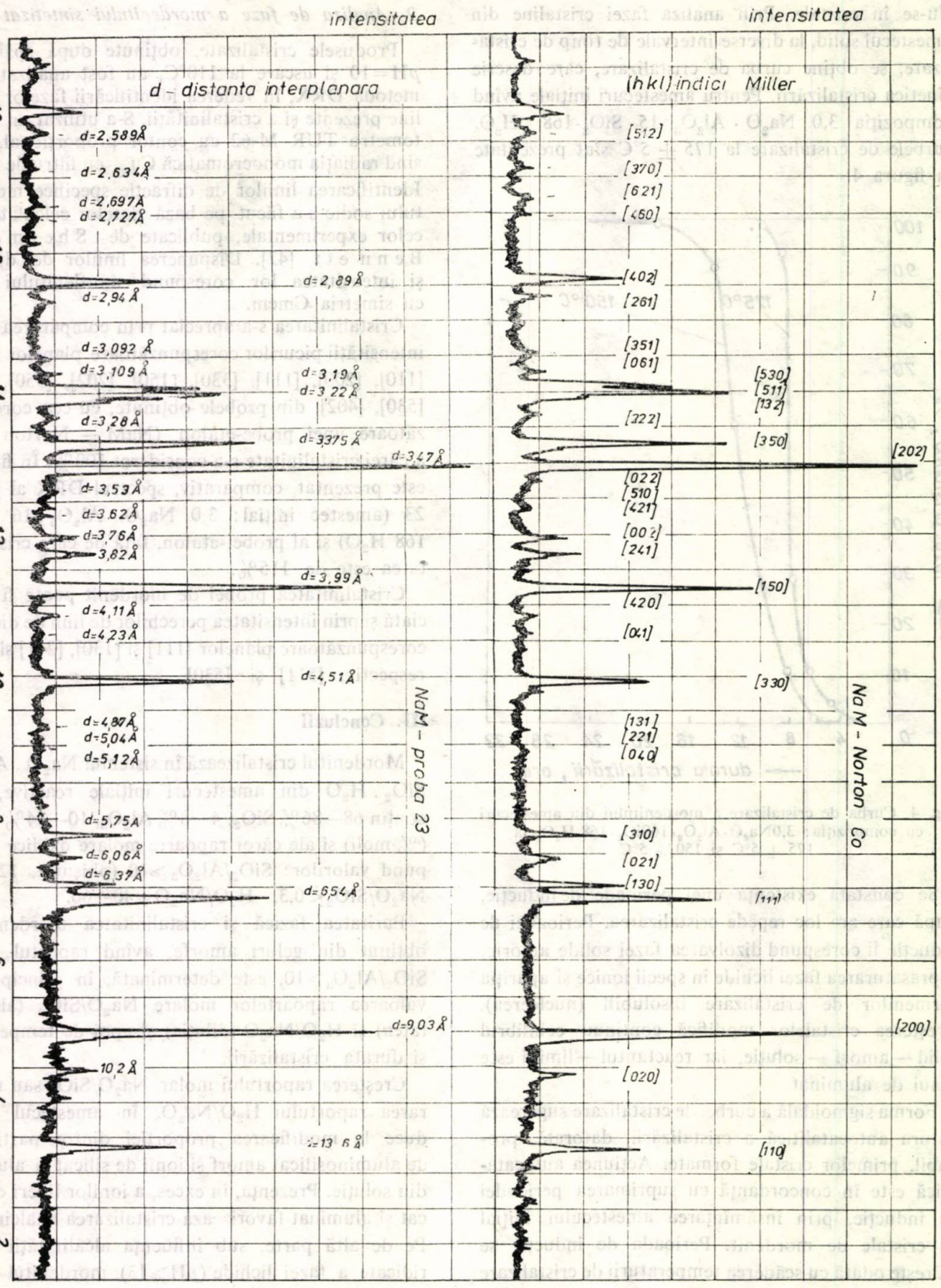


Fig. 5. Spectre DRX caracteristice mordenitului sodic din proba-etalon (Na-zeolon) și din proba 23:
Radiația $Cu_{K\alpha}$, filtru Ni, generator 34 kV, 20 mA, θ/min = 1/2 grd./min.

loc după o curbă sigmoidală, care evidențiază o perioadă de inducție și o perioadă de cristalizare.

Creșterea temperaturii modifică forma și produce deplasarea curbei de cristalizare, iar însămînțarea mediului inițial cu cristale de mordenit duce la eliminarea perioadei de inducție.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu datele din literatura de specialitate citată.

Bibliografie

1. FLANIGEN, E. M., „Zeolites, Science and Technology", NATO, ASI, Series E, **80**, 1984, p. 3.
2. KEIJI, ITABASHI, TOSHISA, FUKUSHIMA şi KAZUSHIGE, IGAWA, Zeolites, **6**, 1986, p. 30.
3. BRECK, D. W., „Zeolite Molecular Sieves", Willey Inters. Publ., New York, 1974, p. 253.
4. BAJPAI, P. K., Zeolites, **6**, 1986, p. 3.
5. BARRER, R. M., J. Chem. Soc. 1948, p. 2 158.
6. BARRER, R. M., „Hydrothermal Chemistry of zeolites", Academic Press, London, 1982.
7. BARRER, R. M. şi WHITE, E. A. D., J. Chem. Soc., (London), 1952, p. 1 561.
8. SAND, L. B., ROY, R., şi OSBURN, E. F., Econ. Geol., **52**, 1957, p. 169.
9. BARRER, R. M., BAYNHAM, J. W., BULTITUDE, F. W. şi MEIER, W. M., J. Chem. Soc. (London), 1959, p. 195.
10. KEOUGH, A. H. şi SAND, L. B., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3 536.
11. SENDEROV, E. E., Geokim., **9**, 1963, p. 820.
12. AMES, Jr. L. L., Am. Mineral, **48**, 1963, p. 1 374.
13. *** Norton Company, Brevet Anglia 983756, 1965; C.A. **62**, 1965, 14317e.
14. SAND, L. B., Econ. Geol., 1967, p. 191.
15. SAND, L. B., „Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., London, 1968, p. 71.
16. DOMINE, D. şi QUOBEX, J., „Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. (London), 1968, p. 78.
17. SAND, L. B., Brevet S.U.A. 3436174, 1969; C.A. **70**, 1969. 107888 t
18. DOMINE, D., QUOBEX, J. Brevet Franţa, 1411753, 1964; C.A. **70**, 1969, 83737 a; Brevet Belgia, 666949, 1966; C.A. **65**, 1966, 6786 f.
19. WOLF, F., şi RENNING, J., Brevet R.D.G., 80892, 1971; C.A. **76**, 1972, 74387 x; Brevet R.D.G. 82327, 1971; C.A. **77**, 1972, 37160 t; Brevet R.D.G. 83978, 1971; C.A. **78**, 1973, 113434 y.
20. COLE, W. şi JOHN, F., Brevet R.F.G., 2115965, 1971; C.A. **76**, 1972, 5429 a.
21. WHITTEMORE, Jr. O. J., Am. Mineral, **57**, 1972, p. 1 146.
22. CULFAZ, A. şi SAND, L. B., Adv. Chem. Ser., **121**, 1973, p. 140.
23. POP, E. A., MIRCIOIU, J., ENACHE, F. şi CRIŞAN, D., Brevet R.S.R. 57763, 1974; C.A. **84**. 1975,137950.
24. SATO, G., şi TAKAKURA, K., Brevet Japonia 7533036, 1975; C.A. **84**, 1975, 12065 d.
25. BAJPAI, P. K., RAO, M. S. şi GOKHALE, K. V. G. K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **17**, 1978 p. 223.
26. UEDA S. MURATA H. KOIZUMI M. şi NISHIMURA H. Am. Mineral **65**, 1980, p. 1 012.
27. CRUCEANU M., VASILE A. şi BÎLBĂ N. Brevet R.S.R. 85301, 1982.
28. ONU P. şi GÎNJU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 12, 1985, p. 1 121.
29. AMES, Jr. E. L. şi SAND, L. B., Am. Mineral, **43**, 1958, p. 476.
30. COOMBS, D. S., ELLIS, A. J., FYFE, W. S. şi TAYLOR, A. M., Geokim. Cosmochim. Acta, **17**, 1959, p. 53.
31. BARRER, R. M. şi DENNY, P. J., J. Chem. Soc. (London), 1961, p. 983.
32. BARRER, R. M. şi MARSHALL, D. J., J. Chem. Soc. (London), 1964, p. 485.
33. SAND, M. L., COBLENZ, W. S. şi SAND, L. B., Ad. Chem. Ser. **101**, 1971, p. 127.
34. SAND, L. B., şi SAND, M. L., Brevet S.U.A. 3760062, 1973; C.A. **80**, 1971, 49865 b.
35. CHI, C. H. şi SAND, L. B., Zeolites, **5**, 1986, p. 309.
36. MEIER, W. H., Z. Kristallogr., **115**, 1961, p. 439.
37. MEIER, W. H., „Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. (London), 1968, p. 10.
38. MEIER, W. M., MEIER, R. şi GRAMLICH, V., Z. Kristallogr., **147**, 1978, p. 329.
39. BARRER, R. M., „Zeolites, Science and Technology", NATO, ASI Series, E, 1984, p. 227.
40. RAATZ, F., MARCILLY, C., şi FREUND, E., Zeolites, **5**, 1985, p. 329.
41. SANDERS, J. V., Zeolites, **5**, 1985, p. 81.
42. SHERMAN, J. D. şi BENETT, J. M., „Molecular Sieves", Adv. Chem. Ser., **121**, ACS, 1973, p. 52.

Intrat în redacţie: 30.VII.1988

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A CLORHIDRATULUI DE TIRAMINĂ

Brevet R.S.R. nr. 96851

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea clorhidratului de tiramină cu randament de 80–85% şi o puritate de 98,5–99,3%.

Procedeul conform invenţiei constă în decarboxilarea L-tirosinei în prezenţa ciclohexanonei la un raport molar 1:9,5 la temperatura de 145–153°C, în timp de 4–5 h, după care amestecul de reacţie se tratează cu un exces de HCl 3 N, pentru hidroliza baza Schiff şi a transforma amina în clorhidrat.

Invenţia prezintă avantaje, asigurînd obţinerea unei substanţe, în mod constant, cu randament ridicat, în prezenţa ciclohexanonei-substanţă uşor accesibilă, la o temperatură relativ scăzută.

Dosar: nr. 127558
Data înregistrării: 25.03.1987
Data publicării: 28.03.1989
Int.Cl.[4]: CO7C91/30

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

PROCEDEU DE OBŢINERE A GLICERINEI DIN CLORHIDRINĂ ŞI EPICLORHIDRINĂ

Brevet R.S.R. nr. 97209

Prin procedeul descris, glicerina se obţine din clorhidrină şi epiclorhidrină prin hidroliză cu hidroxizi, carbonaţi alcalini sau amestecul lor. În scopul obţinerii unui produs brut cu urme de apă, hidroliza se realizează cu agenţi alcalini solizi dizolvaţi în glicerină, pentru a obţine o concentraţie de 30–32%, la care se adaugă apa stoichiometric necesară procesului de hidroliză.

Procedeul conform invenţiei, prezintă avantajul că realizează conversii ridicate.

Dosar nr. 129527
Data înregistrării: 24.08.87
Data publicării: 25.05.89
Int.Cl.[4]: C07C31/20; C07C29/10

Solicitant: Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic Giurgiu.

MARIA BREZEANU
LUMINIȚA PATRON
ADRIANA CONȚESCU
VALENTIN MINCU
EUGEN SEGAL

Structura și proprietățile feritei de cupru

II. O nouă posibilitate de sinteză a $CuFe_2O_4$ cu structură cubică

CZ: 541.6:546.723'722.—31:546.561—31

Ferita de cupru cu structură cubică a fost obținută printr-o metodă nouă, de feritizare pe cale umedă. Sînt prezentate trei variante de obținere: neutralizare, oxidare și descompunere a combinațiilor complexe polinucleare, direct în mediul de reacție. Produsul obținut a fost caracterizat fizico-chimic: structură cristalină și proprietăți magnetice. Rezultatele prezentate susțin utilizarea variantei de obținere originale, realizate în prezența agentului de complexare.

The copper ferrite with a cubic structure has been obtained by a new method. Three obtaining variants are presented: neutralization, oxidation and decomposition of the polynuclear complex combinations directly in the reaction medium. The obtained product has been physically and chemically characterized: crystalline structure and magnetic properties. The presented results show the opportunity of the original obtaining variant in the presence of the complexing agent.

Феррит меди кубической структуры был получен новым способом ферритизации мокрым путём. Представлены три метода получения: нейтрализация, окисление и разложение полиядерных комплексных соединений непосредственно в реакционной среде. Полученный продукт был охарактеризован физико-химически: кристаллической структурой и магнитными свойствами. Представленные результаты поддерживают использование оригинального варианта получения, реализованного в присутствии комплексирующего агента.

Metoda umedă de precipitare a feritelor spinelice, direct în mediul de reacție, numită și „metoda de feritizare pe cale umedă", a fost extinsă la un număr mare de ferite simple sau mixte [1—4]. Foarte multe studii abordează problema stabilirii condițiilor de formare a feritelor prin acest procedeu și corelația dintre acestea și caracteristicile feritei obținute. Informațiile cele mai cuprinzătoare, în acest sens, se referă la magnetita obținută prin varianta oxidării [2, 4, 5]. Indicațiile asupra unor astfel de sisteme, generatoare de ferită de cupru, sînt, însă, deosebit de sărace [6].

Metoda de feritizare pe cale umedă este prezentată în două variante, în funcție de natura ionului de fier introdus în sistemul de precipitare [1]:

— varianta neutralizării, corespunzînd precipitării feritei în soluția apoasă, care conține ioni de Fe^{3+} și M^{2+}:

$$2\,Fe^{3+} + M^{2+} + B\mathrm{OH} \longrightarrow MFe_2O_4$$

— varianta oxidării, care are loc în soluția apoasă a ionilor de Fe^{2+} și M^{2+}, cuprinzînd, pe lîngă procesul de precipitare, un proces simultan de oxidare:

$$Fe^{2+} + M^{2+} + B\mathrm{OH} + O_2 \longrightarrow M_{1-x}Fe_{2+x}O_4$$

În cadrul ambelor variante, M^{2+} este Ni, Co, Mn, Zn, Fe, iar baza *B*OH, cu care se realizează precipitarea, este un hidroxid alcalin sau hidroxidul de amoniu [2, 7].

Impedimentul de aplicare a procedeului de feritizare pe cale umedă pentru obținerea feritei de cupru este atribuit, cel mai adesea, posibilității de apariție în sistemul Fe—Cu—*B*OH a hidroxo- sau amino-complecșilor cuprului. În plus, s-a arătat [6] că structura cristalină a $CuFe_2O_4$ este dependentă de tratamentul termic aplicat în procesul de obținere (procedeele clasice fiind caracteristice prin temperaturi mari de obținere). Există un studiu [8] care demonstrează stabilitatea mai mare a formei cristalografice tetragonale a $CuFe_2O_4$ (din punct de vedere energetic) decît a formei cubice. Cercetările care abordează formarea pe cale umedă a feritei de cupru [9, 10] ignoră această comportare, ceea ce face ca puținele informații existente să fie nesigure.

Cercetarea prezentă urmărește ca, utilizînd sisteme de precipitare caracteristice metodei de feritizare pe cale umedă, să determine posibilitatea de obținere a feritei de cupru cu structură cubică. În acest scop, condițiile de obținere specifice metodei de feritizare pe cale umedă au fost completate cu un tratament termic, necesar stabilizării structurii cubice.

Nota I a apărut în Rev. Chim., **40**, nr. 5, 1989, p. 404.

Prof. dr. doc. MARIA BREZEANU și prof. dr. doc. EUGEN SEGAL, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică. Dr. chim. ADRIANA CONȚESCU și dr. chim. LUMINIȚA PATRON, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.

1. Condiții de sinteză a $CuFe_2O_4$ cu structură cubică

Sistemele în care s-a urmărit formarea feritei de cupru au fost următoarele:

$$M - Cu(II) - B$$

$$M - Cu(II) - L - B$$

unde: M, în varianta neutralizării a fost Fe(III), iar în varianta oxidării, Fe(II); în ambele variante, baza B a fost NaOH, KOH, NH_4OH, iar agentul de complexare L a fost acidul formic (HCOOH) acidul oxalic (HOOC—COOH) și acidul acetic (CH_3—COOH).

Sistemele Fe(III)—Cu(II)—B și Fe(II)—Cu(II)—B sînt asemănătoare cu cele descrise în literatură pentru obținerea altor ferite. Precipitarea feritei în sisteme care conțin și un agent de complexare constituie o variantă nouă, nedescrisă în literatură, a metodei de feritizare pe cale umedă. Ea a fost elaborată de cercetători români și s-a utilizat pentru obținerea unor ferite [12, 13].

Condițiile experimentale, în care se realizează sinteza $CuFe_2O_4$, sînt inspirate din informațiile bibliografice asupra procesului de feritizare pe cale umedă și se referă la următorii parametri: — pH-ul mediului de reacție; — temperatura și timpul de reacție; — natura agentului de precipitare; — anionul sării inițiale; — natura agentului de complexare.

Pentru precizarea acestor parametri, s-a urmărit un studiu detaliat al indicațiilor de literatură, asupra comportării sistemului Cu—Fe, în diferite condiții de coprecipitare (în absența datelor despre procesul de feritizare) [14—16].

În cadrul discuției acestor factori, se detașează rolul și natura agentului de precipitare. În ambele variante, precipitarea unui compus feritic a fost posibilă folosind, ca agent de precipitare, soluția apoasă (40%) de hidroxizi alcalini.

Natura anionilor prezenți în sistem este în directă dependență de natura sărurilor introduse. În cadrul discuției rezultatelor obținute pentru fiecare variantă, se observă o corelație mai directă între natura anionilor prezenți și posibilitatea de obținere a feritei de cupru.

Condițiile de pH de precipitare, temperatură și timp de reacție, determinate pentru conducerea procesului de feritizare, sînt prezentate separat, pentru fiecare variantă. S-a observat că parametrii studiați ai ambelor variante sînt foarte asemănători. Acești parametri, împreună cu materiile prime utilizate, agentul de precipitare și agentul de complexare asociat, sînt prezentați în tabelul 1 (varianta neutralizării) și în tabelul 2 (varianta oxidării). Tabelele cuprind și rezultatele analizei chimice a precipitatelor uscate în aer și condițiile în care s-a realizat tratamentul termic necesar stabilizării structurii cubice.

Tabelul 1

CONDIȚII DE OBȚINERE A FERITEI DE CUPRU CU STRUCTURĂ CUBICĂ, ÎN VARIANTA NEUTRALIZĂRII

Materii prime	Probă	Parametri de reacție			Agent de complexare	Raport Fe:Cu	Tratament termic		Obs.
		pH	temperatură, °C	timp, h			temperatură °C,	timp h,	
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	13a	11,5	100	1	—	2,1	900	1/2	—
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	13c	11,5	100	1	—	2,3	900	1/2	—
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	13d	11,5	100	1	—	—	—	—	urme Fe_2O_3
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	13s	11,5	100	1	—	—	—	—	$Cu_3(OH)_4SO_4$
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	13af	11,5	80	1/4	HCOOH	—	—	—	Cu redus
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	13ox	8—12	80	—	$(COOH)_2$	—	—	—	oxalați de Cu
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	13aa	11,5	100	1	CH_3—COOH	2,04	900	1/2	—
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	FC-1	11,5	100	1/2	CH_2Cl—COOH	2,10	900	1	—
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	FCl_2	11,5	100	1/2	CCl_3—COOH	1,90	900	1	—
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	FB	11,5	100	1/2	(C_6H_5)—COOH	1,90	900	1	—
$FeCl_3 \cdot 6H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	FA	11,5	100	2	$(C_6H_5)_2$—COOH	1,94	900	1	—

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE OBȚINERE A FERITEI DE CUPRU CU STRUCTURĂ CUBICĂ ÎN VARIANTA OXIDĂRII

Materii prime	Probă	Parametri de reacție			Agent de complexare	Raport Fe:Cu	Tratament termic		Obs.
		pH	tempe ratură, °C	timp, h			tempe-ratură, °C	timp, h	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	4	8—8,5	100	1	—	2,57	—	—	—
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5	8	100	1	—	2,62	—	—	—
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14	11,5	100	1	—	1,99	900	1	—
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14b*	11,5	100	1	—	—	900	1/2	$\alpha - Fe_2O_3$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14a	11,5	100	1	CH_3—COOH	2,01	900	1	—
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14ab*	11,5	100	1	CH_3—COOH	—	900	1/2	$\alpha, \delta, \eta - Fe_2O_3$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	15	11,5	100	1	—	2,12	900	—	—
$FeSO_4 \cdot 7H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$	15a	11,5	100	1	CH_3—COOH	2,03	900	1	—

* — oxidarea s-a realizat prin barbotare cu aer

Alegerea agentului de complexare este o problemă specifică, a cărei rezolvare demonstrează rolul de precursor al combinațiilor complexe polinucleare, în procesul de obținere a feritelor pe cale umedă [13]. S-a stabilit că ligandul trebuie să fie astfel ales, încît să poată genera, cu ionii metalici respectivi, combinații complexe polinucleare suficient de stabile pentru separarea lor, dar, în același timp, suficient de labile, pentru ca descompunerea lor să se poată realiza direct în mediul de reacție. Liganzii, care corespund în cea mai mare măsură acestor condiții, sînt sisteme anionice de tipul azotat, sulfat, oxalat, formiat, acetat etc.

Tratamentul termic cuprinde calcinarea probelor la o temperatură de 900°C, pe o durată de maximum o oră, urmată de răcire bruscă (călire). Temperatura de calcinare a fost aleasă mai mare de 760°C (a cărei semnificație a fost prezentată [6]), dar mai mică decît 950°C (temperatura la care ferita de cupru începe să se descompună, cu formarea Cu_2O) [11]. Este semnificativă durata scurtă de calcinare, departe de a fi comparată cu cea necesară formării feritei prin alte metode clasice (24 h — 2 săptămîni).

2. Caracterizarea feritei de cupru cu structură cubică, obținută prin varianta neutralizării

În cadrul acestei variante, este urmărit procesul de feritizare, în funcție de natura anionilor prezenți și de parametrii de reacție, discutînd și influența agentului complexant. În acest scop, datele referitoare la condițiile procesului de feritizare (tabelul 1) au fost corelate cu diagramele de raze X, care reflectă formarea structurii de spinel cubic. În figura 1 sînt prezentate difractogramele înregistrate ale cîtorva probe caracteristice metodei de obținere discutate.

Varianta neutralizării este caracterizată prin utilizarea, ca materie primă, a sărurilor de fier trivalent. Obținerea unui compus cu un conținut de metale corespunzător raportului feritic a fost posibilă numai pentru sisteme de cloruri sau de cloruri și sulfat (tabelul 1). În plus, diagramele de raze X, asociate probelor 13*a*, și 13*c* (fig. 1), evidențiază reflexiile (311) și (220) corespunzătoare unei structuri cubice bine formate.

Probele precipitate din sisteme de sulfați, în prezența anionului azotat, prezintă, în difractograme, linii care indică apariția unor impurități, respectiv $Cu_3(OH)_4SO_4$ și oxizi de fier în probele 13*d* și 13*s*. Această comportare este în concordanță cu datele de literatură, conform cărora, o cantitate crescută de ioni SO_4^{2-}, ca și prezența ionilor azotat, determină apariția α-FeOOH sau a altor compuși secundari (în procesul de obținere a magnetitei), chiar la o oxidare controlată a suspensiei [4,17].

La sistemul de cloruri (sistemul cu cele mai bune rezultate în procesul de obținere a feritei de cupru), a fost studiată și influența agentului complexant. S-a realizat, astfel, o diversificare a procedeului de feritizare, determinată de varietatea de agenți de complexare utilizați (acid formic, oxalic, acetic și derivații cloruranți ai acidului acetic — monocloracetic și tricloracetic). Dacă în prezența acidului formic sau a acidului oxalic, compoziția precipitatelor

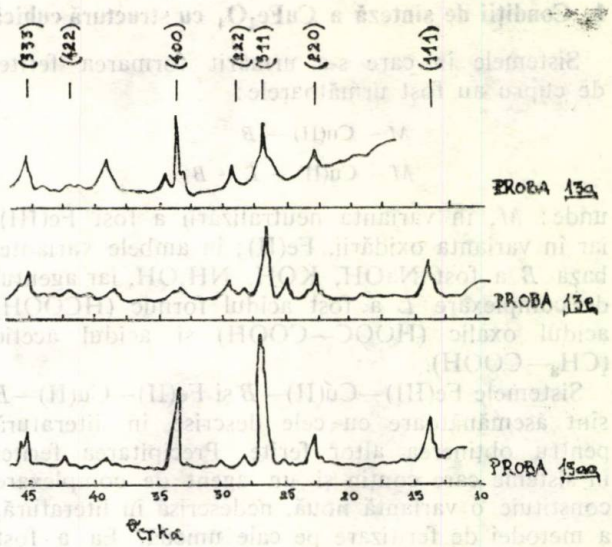


Fig. 1. Difractograme de raze X înregistrate pentru probe de $CuFe_2O_4$, după tratament termic, obținute prin varianta neutralizării.

obținute nu corespunde raportului feritic, în prezența acidului acetic și a derivaților lui cloruranți, este posibilă formarea unor compuși feritici printr-o precipitare mai omogenă decît cea din sistemele simple. De altfel, difractogramele probelor 13*aa* și FCl_2 (fig. 1), pentru produsele tratate termic, confirmă formarea unei structuri de spinel cubic, fără apariția unor impurități.

Natura spinelului format prin metoda descrisă mai sus, s-a stabilit calculînd constanta de rețea din distanțele interplanare, corespunzătoare picurilor celor mai intense, (220) și (311), din difractograme, pentru probele selectate. Valorile astfel obținute: a = 8,38 Å (13*aa*), a = 8,44 Å (13a), a = 8,407 Å (FCl_2) sînt apropiate de valoarea parametrului de rețea, indicată în literatură, pentru $CuFe_2O_4$ cu structură cubică (a = 8,37 Å) [18]. Totuși, în general, parametrul pentru rețeaua de $CuFe_2O_4$, obținută prin această variantă, are valori mai mari; această deplasare spre valori mai mari ar putea fi determinată de prezența unor impurități de conținut sodiu (agentul de precipitare fiind soluția de hidroxid de sodiu) [19].

Ferita de cupru cu structură cubică prezintă o comportare magnetică specifică. Conform teoriei lui Néel, momentul magnetic calculat al acestei ferite are valoarea de 2,3 MB, la temperatura camerei. Acestui moment magnetic îi corespunde magnetizarea de saturație σ_s = 53,63 emu/g. Este o valoare foarte mare, cu atît mai curioasă, cu cît literatura nu prevede o valoare standard pentru magnetizarea de saturație a $CuFe_2O_4$ cu structură cubică. Valoarea maximă indicată, măsurată la temperatura camerei, este de 47,5 emu/g [20].

Pentru probele de $CuFe_2O_4$ prezentate au fost măsurate valori ale magnetizării de saturație de 40 și 41 emu/g, corespunzătoare unui moment magnetic μ_B = 1,76 MB. Comparația cu valorile indicate de literatură este totuși improprie, pentru că proprietățile magnetic ale feritelor sînt influențate de dimensiunea particulelor feritei, care, la rîndul ei, este direct dependentă de metoda de obținere [21].

Explicația valorii mai mici a magnetizării de saturație poate fi dată prin presupunerea că, prin metoda pe cale umedă, în pulberea feritică apar particule de dimensiuni foarte mici, superparamagnetice. Această presupunere este demonstrată pentru alte ferite obținute pe cale umedă [5], caracterizate prin valori mai mici ale magnetizării de saturație.

3. Caracterizarea feritei de cupru cu structură cubică, obținută prin varianta oxidării

Pentru această variantă, în literatură nu există indicații de aplicare, referitoare la ferita de cupru.

În sistemele caracteristice acestei variante, prezența ionului de fier bivalent complică mult posibilitatea de separare a unor intermediari bine definiți, astfel încît scade importanța utilizării agenților complexanți. Din această cauză, s-a urmărit precipitarea feritei de cupru numai în sisteme ce conțin acid acetic.

De asemenea, utilizarea exhaustivă a sulfatului feros, ca materie primă în sisteme de precipitare, restrînge gama de variație a anionului prezent în sistem. Condițiile de obținere a feritei de cupru prin varianta oxidării sînt prezentate în tabelul 2.

În cadrul acestei variante, s-a obținut un rezultat surprinzător în încercarea de oxidare a suspensiei prin barbotarea aerului. În probele corespunzătoare (14*ab* — tabelul 2), diagrama de raze X evidențiază apariția impurităților de oxizi de fier, în cantități destul de mari.

Pentru probele fără barbotare, la care oxidarea se petrece în timp ca la exemplul 14*c* și 14*ca* (tabelul 2), difractogramele prezentate în figura 2 indică formarea compusului spinelic cu structură cubică și nu conțin linii caracteristice unor impurități. Ca și în cazul variantei neutralizării, introducerea acidului acetic în sistemul de precipitare creează condițiile unei precipitări mai omogene și a formării unor compuși fără impurități.

Pentru precizarea naturii spinelului cubic obținut, s-a urmărit caracterizarea structurii cristaline și corelarea ei cu proprietățile magnetice. Astfel, calcularea constantei de rețea, din distanțele interplanare

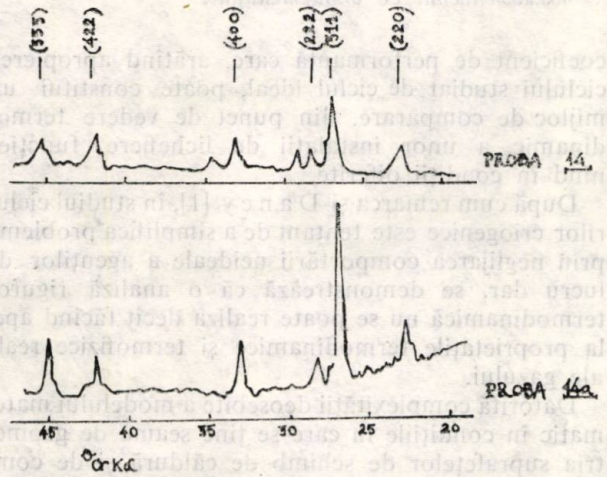


Fig. 2. Difractograme cu raze X înregistrate pentru probe de $CuFe_2O_4$, după tratament termic, obținute prin varianta oxidării.

corespunzătoare diagramelor de raze X, înregistrate pentru probele discutate, a condus la valori destul de apropiate (a = 8,4 Å) de valoarea (a = 8,37 Å) caracteristică structurii cubice a feritei de cupru.

Particulele de ferită, obținute prin varianta oxidării, au dimensiuni medii mai mari decît cele obținute prin varianta neutralizării (diametrul mediu cuprins între 250 și 300 Å). Probabil că valoarea medie, mai mare, a dimensiunii particulelor corespunde unei fracții mai mari de particule feromagnetice și, astfel, poate fi explicată valoarea mai mare a magnetizării de saturație (σ_s = 45 emu/g).

Rezultatele prezentate, cuprinzînd ambele variante ale procedeului de feritizare pe cale umedă, demonstrează posibilitatea obținerii feritei de cupru cu structură cubică. Au fost stabilite condițiile de reacție ale noii metode, care au fost completate cu un tratament termic pentru formarea acestei structuri, cu o stabilitate mai mică. Pentru ilustrarea acestei concluzii, în tabelul 3 sînt prezentate distanțele interplanare caracteristice feritei de cupru, obținută prin această metodă (probele 13a și 14a), comparativ cu distanțele interplanare indicate de literatură pentru ferita de cupru sintetizată prin metoda ceramică [18].

Tabelul 3

DATE DE RAZE X PENTRU UNELE PROBE REPREZENTATIVE DE FERITĂ DE CUPRU CU STRUCTURĂ CUBICĂ.

(*hkl*)	Distanțe interplanare, d(Å)		
	referința [18]	proba 13*a*	proba 14*a*
(220)	*2,96*	*2,97*	*2,98*
(311)	*2,53*	*2,53*	*2,53*
(222)	2,41	2,41	2,43
(400)	2,09	2,09	2,10
(331)	1,92	—	—
(422)	1,709	1,712	1,707
(333), (511)	1,612	1,612	1,613
(440)	1,423	—	—
(531)	1,410	1,411	1,410

Bibliografie

1. TAKADA, R. și KIYAMA, M., Proc. Intern. Conf. 1970, Ferrites, Ed. S. Hoshino, Tokyo, 1971, p. 69.
2. KIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1974, p. 1 646.
3. TAMAURA, Y., KANZAKI, T. și KATSURA, T., J. Chem. Soc. Dalton, 1981, p. 1 907.
4. TAMAURA, Y., BUDNAU, P. V. și KATSURA, T., Proc. Intern, Conf. 1980, (ICF-3), Kyoto, 1980, p. 15.
5. SATO, T., KURODA, V., SAITO, M. și SUGIHARA, M., Proc. Intern Conf. „Ferittes". 1970, Ed. S. Hoshino, Tokyo, 1971, p. 72.
6. PATRON, L., CONȚESCU, A., MUNTEANU, G. și BREZEANU, M., Rev. Roum. Chim. 31, nr. 8, 1986, p. 811.
7. KIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 1978, p. 134.
8. STEIRSTADT, K. și BENZ, H., Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingam, 1964, p 609.
9. CIALÎI, V. P. și LUKACINA, E. N., Neorg. Mater. 4, 1968, p. 237.
10. BELOZERSKII, G. N., MURIN, A. N. și SVIRIDOV, V. V., Kinetica i Kataliz, 15, 1974, p. 929.
11. SAHARA, S. și YAMAGUCHI, T., J. Appl. Phys., 37, 1966, p. 3 324.
12. BREZEANU, M., SEGAL, E., PATRON, L. și MINCU, V., Brevet R.S.R., 77972, 1981.
13. PATRON, L., CONȚESCU, A., MUNTEANU, G., STĂNICĂ, N. și BREZEANU, M., Rev. Roum. Chim., 31, 1986, p. 311.
14. BORESKOV, G. K., MUZÎKANTOV, V. S. și SCHULMEISTER, Kinet. Katal., 12, 1971, p. 979.
15. MALOFEEVA, G. I., RUZINOV, L. P. și ANDREEVA, N. P., Zh. Anal. Khim., 27, 1971, p. 1 078.
16. GAINSFORD, A. R., SISLEY, M. J. și SWADLE, T. W., Can. J. Chem., 53,, 1975, p. 12.
17. REGAZZONI, A. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1981, p. 1 483.
18. PRINCE, E. și TREUTING, R. G., Acta Cryst. 9, 1956, p. 1 025.

Intrat în redacție: 11.X.1988

VSEVOLOD RADCENCO
ALEXANDRU DOBROVICESCU

Analiza comportării reale a instalației criogenice de lichefiere de tip Linde la modificarea condițiilor de funcționare prin prisma minimizării generării de entropie

CZ: 543.544:547.562.1

În lucrare este abordată problema comportării și dimensionării unei instalații de lichefiat aer sau azot la variația unor parametri funcționali ca: presiunea de comprimare, diferența de temperatură la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator, viteza de curgere a agentului de lucru din curentul primar și secundar și parametrii mediului ambiant. Studiul acestei comportări ține cont de caracteristicile aparatelor componente ale instalației de lichefiere și are la bază legile de variație a ponderilor pierderilor de exergie determinate de ireversibilitate în consumul de lucru mecanic. Se realizează în acest mod aprecierea, încă din etapa de proiectare, a performanțelor instalației de lichefiere, conducînd în final la posibilitatea optimizării acesteia.

The paper deals with the problem of the size and behaviour of an air and nitrogen liquefaction equipment in the case of the variation of some of the functional parameters like: compression pressure, temperature difference at the hot end of the heat exchanger, flow rate of the working agent and environmental parameters. The study of this behaviour takes into account the chracteristics of the devices and is based on the variation laws of the exergy losses in the mechanical work consumption. This makes possible the optimization of the performances of the liquefaction equipment even in the project stage.

В работе затронута проблема поведения и расчёта установки для сжижения воздуха или азота при изменении некоторых функциональных параметров, как: давления сжатия, разность температуры с горячей стороны теплообменника-рекуператора, скорость течения рабочего агента первичного и вторичного потокаи параметры окружающей среды. При изучении этого поведения учитываются характеристики аппаратов, входящих в состав установки для сжижения и в его основу положены законы изменения доли потерь эксергии определённые необратимостью при затрате механической работы. Таким образом уже на стадии проэктирования осуществляется оценка качеств установки для сжижения, что в конечном счёте приводит к возможности её оптимизации.

Performanțele instalației de lichefiere prin laminare, funcționînd în condiții reale, sînt afectate de eficiența pieselor componente ale echipamentului criogenic, de geometria suprafețelor de transfer de căldură, de pierderile de presiune și diferențele de temperatură la capetele schimbătorului.

Observînd că valoarea fracțiunii y de gaz lichefiat, care se obține din fiecare kilogram de gaz comprimat, nu constituie un criteriu suficient de apreciere a performanțelor termodinamice ale instalației de lichefiere, deoarece ilustrează numai rezultatul procesului fără a scoate în evidență și consumul de lucru mecanic necesar pentru realizarea sa, se consideră că randamentul exergetic η_{ex} este singurul coeficient de performanță care, arătînd apropierea ciclului studiat de ciclul ideal, poate constitui un mijloc de comparare, din punct de vedere termodinamic, a unor instalații de lichefiere funcționînd în condiții diferite.

După cum remarca și D a n e y [1], în studiul ciclurilor criogenice este tentant de a simplifica problema prin neglijarea comportării neideale a agenților de lucru dar, se demonstrează că o analiză riguros termodinamică nu se poate realiza decît făcînd apel la proprietățile termodinamice și termofizice reale ale gazului.

Datorită complexității deosebite a modelului matematic în condițiile în care se ține seama de geometria suprafețelor de schimb de căldură și de comportarea reală a agentului de lucru, optimizarea parametrilor funcționali ai unei instalații de lichefiere, funcționînd după ciclul Linde cu o singură

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO și dr. ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

laminare, echipată cu un anumit tip de compresor și schimbător de căldură recuperator, se poate face numai pe baza variantelor de studiu.

În acest scop, în această lucrare, pe baza metodologiei prezentate în articolul [2], au fost construite programe de calcul care țin seama de proprietățile reale ale agentului de lucru și de caracteristicile constructive ale componentelor instalației de lichefiere prin laminare simplă, obținînd o modelare apropiată de realitate a funcționării acesteia. (De exemplu pentru calculul viscozității dinamice, al conductivității termice și al entropiei aerului supraîncălzit au fost realizate subprogramele VISC(RHO, T) — TCON(RHO, T) — SFUN (RR, TT) —

Studiul a fost realizat pentru aer și azot în următoarele condiții funcționale și constructive: căldura pătrunsă din mediul ambiant datorită izolării imperfecte și preluată de curentul primar $q_{iz} = 6$ kJ/kg, randamentul izotermic al compresorului $\eta_{iz} = 0{,}6$, schimbătorul de căldură recuperator este de tip serpentină avînd următoarele caracteristici constructive [2]: pasul transversal dintre serpentine $x_1 = 18{,}5$ mm, pasul longitudinal $x_2 = 16{,}5$ mm, diametrul exterior al aripioarei $D_a = 16{,}5$ mm, diametrul exterior al țevii $d_e = 10{,}5$ mm, diametrul interior al țevii $d_i = 7$ mm, pasul dintre aripioare $s = 2$ mm, grosimea aripioarei $\delta = 0{,}3$ mm.

Din analiza termodinamică a comportării, la variația parametrilor funcționali, a instalației de lichefiere prin laminare simplă, în condițiile optimizării vitezei masice w_p din curentul primar pe baza minimizării pierderilor datorate ireversibilității interne și externe a proceselor de lucru din schimbătorul de căldură recuperator [2], au rezultat următoarele:

1. Influența presiunii de comprimare p_2

Această influență, analizată în condițiile $p_2 = 6 \ldots 20$ MPa, $p_a = 0{,}101$ MPa, $T_a = 300$ K, $\Delta T_n = 6$ K, $w_s = 7{,}5$ kg/(m²s), este arătată în figura 1. Se constată că:

— instalația de lichefiat azot funcționează numai în condițiile unei presiuni de comprimare $p_2 \geqslant 8$ MPa (fig. 1, *a*);

— după cum era de așteptat, creșterea presiunii de comprimare p_2 determină o mărire rapidă a consumului specific de lucru mecanic $|l_c|$ și implicit a pierderii absolute π_c (fig. 1, *a*);

— mărirea presiunii p_2 duce la creșterea rapidă a efectului izotermic de laminare Δh_{T_a} la temperatura mediului ambiant sau, a exergiei gazului în procesul de comprimare în compresor, conducînd în final la amplificarea bruscă a fracțiunii y de gaz lichefiat; fracțiunea y este superioară în cazul aerului (fig. 1, *a*);

— mărirea fracțiunii y, la creșterea presiunii p_2, determină amplificarea în același ritm a lui $|L_{min}|$ și Q_0 (fig. 1, *a*);

— mărirea presiunii de comprimare p_2 antrenează creșterea temperaturii gazului din curentul primar la intrarea în ventilul de laminare și implicit a diferenței de temperatură la capătul rece al schimbătorului recuperator conducînd la creșterea rapidă a pierderii absolute $\Pi_{\Delta T}$; cu toate că diferențele de temperatură la capetele schimbătorului de căldură sînt comparabile, în cazul aerului, pierderea $\Pi_{\Delta T}$ este inferioară, ceea ce se explică și prin faptul că fracțiunea y de gaz lichefiat obținută este mai mare (fig. 1, *a*), determinînd ca în instalația de lichefiat aer, debitul de gaz din curentul secundar să se micșoreze;

— datorită proprietăților termodinamice ale aerului și azotului, la creșterea presiunii p_2, pierderea absolută datorată laminării la ventilul de reglaj π_l se mărește rapid (fig. 1, *a*);

— la creșterea presiunii p_2, pierderea de presiune Δp_p se mărește în timp ce Δp_s înregistrează o scădere (fig. 1, *c*); creșterea fracțiunii y de gaz lichefiat și micșorarea deci a debitului de gaz din curentul secundar conduce la o scădere mai lentă a pierderii absolute $\Pi_{\Delta p_s}$ (fig. 1, *a*);

— pierderile absolute $\Pi_{q_{iz}}$ și Π_{q_n} scad foarte puțin la creșterea presiunii p_2 (fig. 1, *a*);

— creșterea într-un ritm mai înalt a consumului specific $|l_c|$ de lucru mecanic conduce la scăderea ponderii $\overline{\pi}_l$ și la accelerarea reducerii ponderilor $\overline{\Pi}_{\Delta p_s}$, $\overline{\Pi}_{q_{iz}}$ și $\overline{\Pi}_{q_n}$ (fig. 1, *b*);

— ponderea pierderii $\Pi_{\Delta T}$ trece printr-un maxim la creșterea presiunii de comprimare p_2 (fig. 1, *b*);

— scăderea ponderilor pierderilor datorate ireversibilității interne și externe duce la creșterea rapidă a randamentului exergetic η_{ex} (fig. 1, *b*);

— la mărirea presiunii p_2, comparativ cu $|l_c|$, creșterea într-un ritm mai înalt a lui y și Q_0 determină scăderea la început bruscă și apoi lentă a consumului specific de energie K și respectiv creșterea eficienței frigorifice ε; în aceleași condiții de funcționare instalația de lichefiat aer este mai economică (fig. 1, *b*);

— la creșterea presiunii de comprimare p_2, mărirea fracțiunii y de gaz lichefiat antrenează o scădere, la început rapidă și apoi mai lentă, a debitului de gaz comprimat în compresor ceea ce conduce la o variație în același sens și ritm a puterii consumate P și a suprafeței de schimb de căldură A_p (fig. 1, *c*);

— raportul optim de viteze Ω crește la mărirea lui p_2 (fig. 1, *c*).

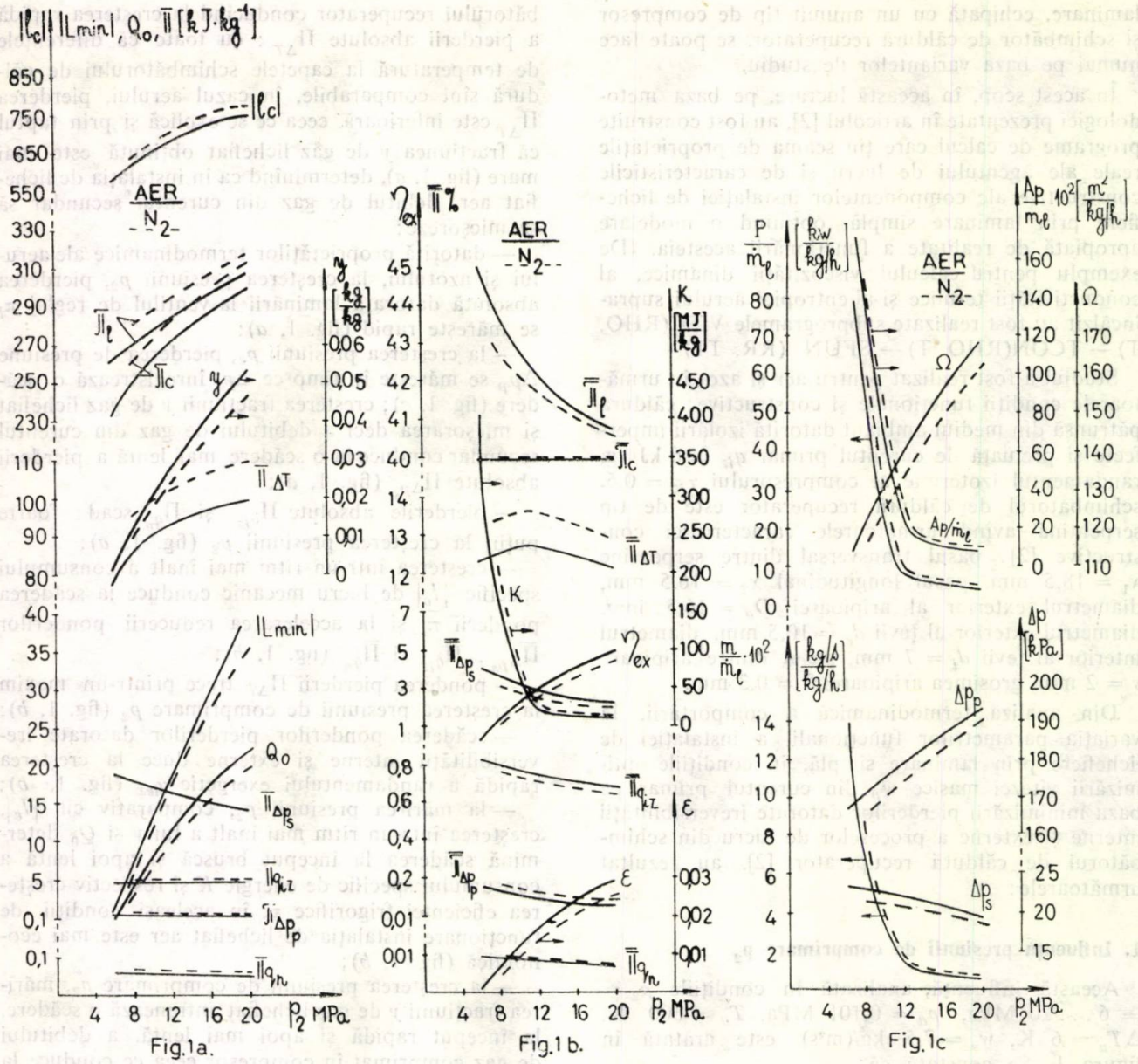
2. Influența diferenței de temperatură ΔT_n la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator

Diferența de temperatură ΔT_n joacă un rol deosebit asupra performanțelor cantitative și calitative ale ciclului instalației de lichefiere.

Analiza acestei influențe ($\Delta T_n = 2 \ldots 20$ K) a fost efectuată în condițiile $p_2 = 18$ MPa, $p_a = 0{,}101$ MPa, $T_a = 300$ K, $w_s = 7{,}5$ kg/(m²s).

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 2 observîndu-se următoarele:

— lucrul mecanic specific de comprimare $|l_c|$ și pierderea π_c datorată ireversibilității interne și externe a procesului de comprimare nu se modifică la variația lui ΔT_n; în cazul azotului consumul specific de lucru mecanic $|l_c|$ este superior (fig. 2, *a*);



— creşterea diferenţei de temperatură ΔT_n la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator determină amplificarea pierderii de frig q_n datorată recuperării incomplete şi implicit a pierderii de exergie Π_{q_n} asociată acesteia, ceea ce conduce la micşorarea atît a numărătorului cît şi a numitorului expresiilor (2) şi (14) [2]; viteza mai mare de scădere a numărătorului antrenează în final reducerea rapidă a fracţiunii y de gaz lichefiat; comparativ cu azotul, în cazul aerului fracţiunea y este superioară (fig. 2, *a*);

— efectul creşterii diferenţei de temperatură ΔT_n, majorat de reducerea lui y, determină mărirea pierderii absolute Π_{q_n} (fig. 2, *a*);

— reducerea fracţiunii y de gaz lichefiat, la creşterea lui ΔT_n, antrenează o scădere în acelaşi ritm a căldurii Q_0 şi a exergiei acesteia $|L_{min}|$ (fig. 2,*a*);

— creşterea lui ΔT_n, în condiţiile menţinerii celorlalţi parametri constanţi, determină o scădere a sarcinii termice a schimbătorului recuperator, ceea ce implică creşterea entalpiei gazului din curentul primar la intrarea în ventilul de laminare, ducînd în final la majorarea pierderii π_l (fig. 2, *a*);

— după cum era de aşteptat, mărirea lui ΔT_n antrenează creşterea lui $\Pi_{\Delta T}$, pierdere majorată şi de scăderea fracţiunii y şi creşterea diferenţei de temperatură la capătul rece al schimbătorului recuperator (fig. 2, *a*);

— la mărirea lui ΔT_n, pierderile de presiune Δp_p şi Δp_s scad, la început mai rapid şi apoi lent, antrenînd reducerea în acelaşi ritm a pierderilor absolute $\pi_{\Delta p_p}$ şi $\Pi_{\Delta p_s}$ (fig. 2, *a*);

— pierderea absolută $\Pi_{q_{iz}}$ creşte foarte puţin la majorarea diferenţei de tempratură ΔT_n (fig. 2, *a*);

— deoarece consumul specific $|l_c|$ de lucru mecanic în compresor nu este influenţat de modificarea lui ΔT_n, sensul şi ritmul de variaţie a ponderilor pierderilor urmează alura pierderilor absolute (fig. 2, *b*);

— tendinţa în general de creştere, cu ΔT_n, a pierderilor cu pondere mare, determină scăderea rapidă a randamentului exergetic η_{lex}; scăderea fracţiunii

y de gaz lichefiat și a căldurii Q_0 preluate de către aceasta, explică creșterea rapidă a consumului specific de energie K și respectiv scăderea eficienței frigorifice ε; se observă că atît cantitativ (K, ε) cît și calitativ (η_{ex}) instalația de lichefiat aer funcționează mai economic (fig. 2, *b*);

— scăderea fracțiunii y de gaz lichefiat, la mărirea lui ΔT_n, determină creșterea în același ritm a debitului $\dot{m}$ de gaz comprimat în compresor ceea ce antrenează o amplificare a puterii P consumate; suprafața de transfer de căldură A_p trece printr-un minim la variația lui ΔT_n (pentru generalizare mărimile $\dot{m}$, P A_p, au fost raportate la debitul orar de gaz lichefiat); comparativ cu instalația de lichefiat azot, în cazul aerului, $\dot{m}$, P și A_p au valori inferioare, diferența crescînd la mărirea lui ΔT_n (fig. 2, *c*);

— raportul vitezelor din curentul primar și secundar $\Omega = w_p/w_s$, corespunzător căruia suma pierderilor datorate transferului de căldură la diferență finită de temperatură și a laminării gazului din schimbătorul recuperator este minimă, crește la majorarea diferenței de temperatură ΔT_n (fig. 2, *c*).

3. Influența temperaturii t_a a mediului ambiant

Studiul acestei influențe ($t_a = 0° \ldots 40°C$) realizat în condițiile $p_2 = 18$ MPa, $p_a = 0{,}101$ MPa, $\Delta T_n = 6$ K, $w_s = 7{,}5$ kg/(m²s) este prezentat în figura 3 remarcîndu-se următoarele:

— creșterea temperaturii t_a, a mediului ambiant, determină mărirea consumului de lucru mecanic specific $|l_c|$ și a pierderii π_e datorată ireversibilității interne și externe a procesului de comprimare (fig. 3, *a*);

— la mărirea lui t_a, diminuarea creșterii exergiei gazului în procesul de comprimare, amplificată de creșterea lucrului mecanic minim necesar pentru a lichefia 1 kg/s de gaz în condițiile date (rel. (14) [2]) duce la scăderea rapidă a fracțiunii y de gaz

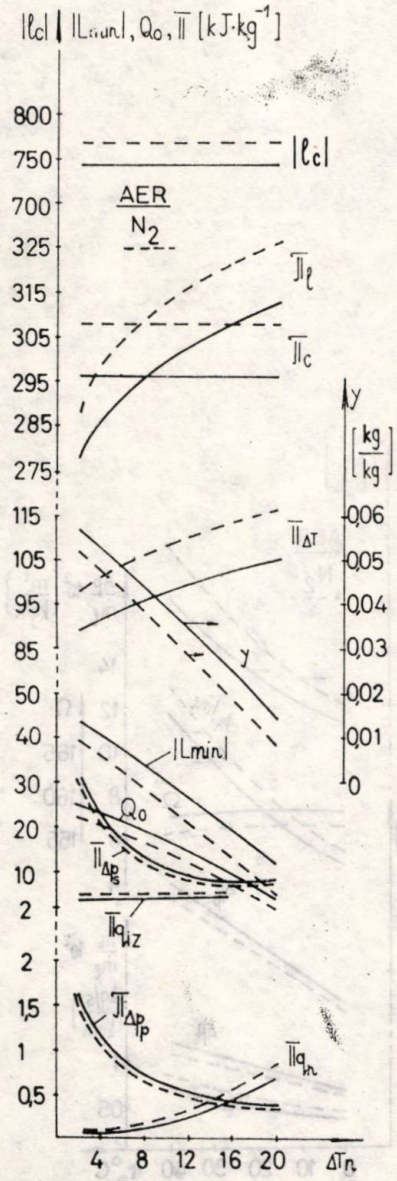


Fig 2a

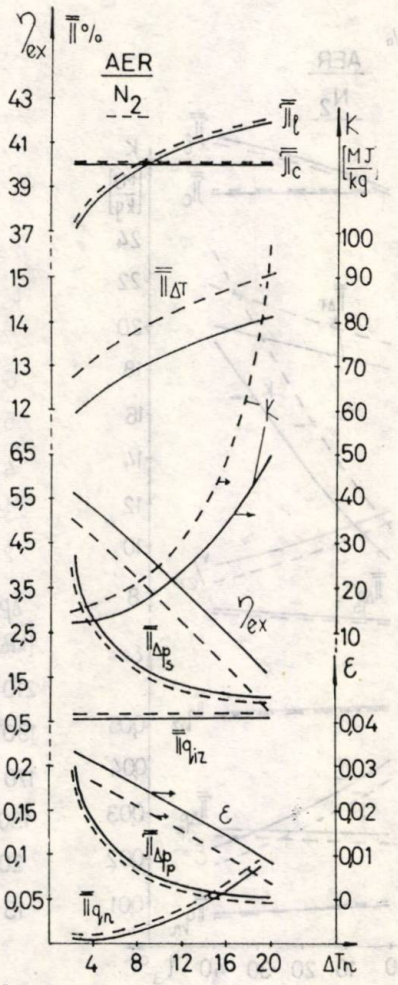


Fig 2b.

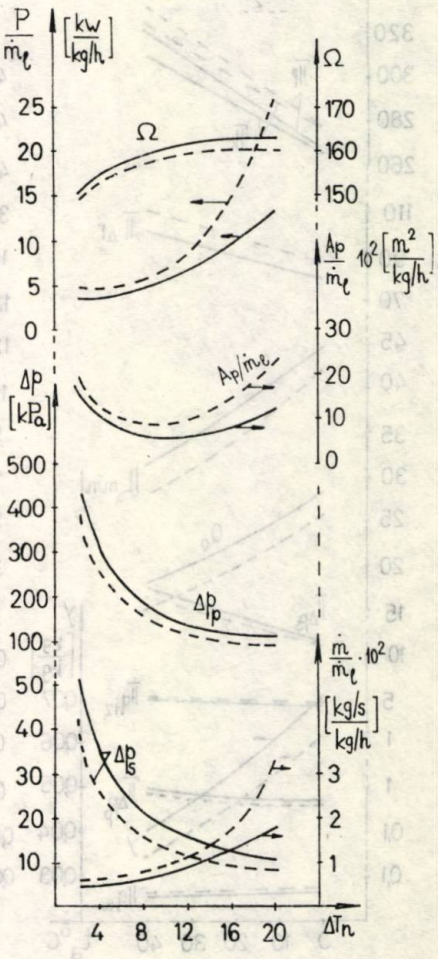


Fig. 2c.

lichefiat; fracțiunea y este superioară în cazul aerului (fig. 3, *a*);

— scăderea fracțiunii y de gaz lichefiat, la creșterea lui t_a, reprezintă factorul determinant al scăderii lui Q_0 și $|L_{min}|$ (fig. 3, *a*);

— scăderea lui y duce la creșterea debitului de gaz din curentul secundar ceea ce contribuie la mărirea pierderii $\pi_{\Delta T}$ (fig. 3, *a*);

— la creșterea temperaturii t_a pierderea π_l se majorează rapid (fig. 3, *a*);

— mărirea temperaturii t_a duce la o creștere a pierderilor de presiune Δp_s și Δp_p (fig. 3, *c*); majorarea lui Δp_s amplificată de mărirea debitului de gaz din curentul secundar determină o creștere bruscă a pierderii absolute $\Pi_{\Delta p_s}$ (fig. 3, *a*);

— comparativ cu mărirea lui $|l_c|$, ritmul mai ridicat de creștere a pierderilor datorate ireversibilității interne și externe conduce la amplificarea ponderilor acestora; numai ponderile $\bar{\Pi}_{q_n}$ și $\bar{\Pi}_{q_{iz}}$ scad foarte lent la creșterea temperaturii t_a a mediului ambiant; în consecință randamentul exergetic η_{ex} al ciclului instalației de lichefiere scade rapid (fig. 3, *b*);

— scăderea lui Q_0 și a fracțiunii y, amplificată de mărirea consumului specific de lucru mecanic $|l_c|$ în compresor, antrenează scăderea cu viteză ridicată a eficienței frigorifice ε și respectiv creșterea rapidă a consumului specific de energie K (fig. 3, *b*);

— scăderea fracțiunii y de gaz lichefiat, la creșterea lui t_a, determină mărirea în același ritm a debitului $\dot{m}$ de gaz comprimat în compresor, ducînd la creșterea puterii de antrenare P și a suprafeței A_p a schimbătorului recuperator (fig. 3, *c*);

— raportul optim Ω al vitezelor din curentul primar și secundar scade lent la creșterea temperaturii t_a (fig. 3, *c*);

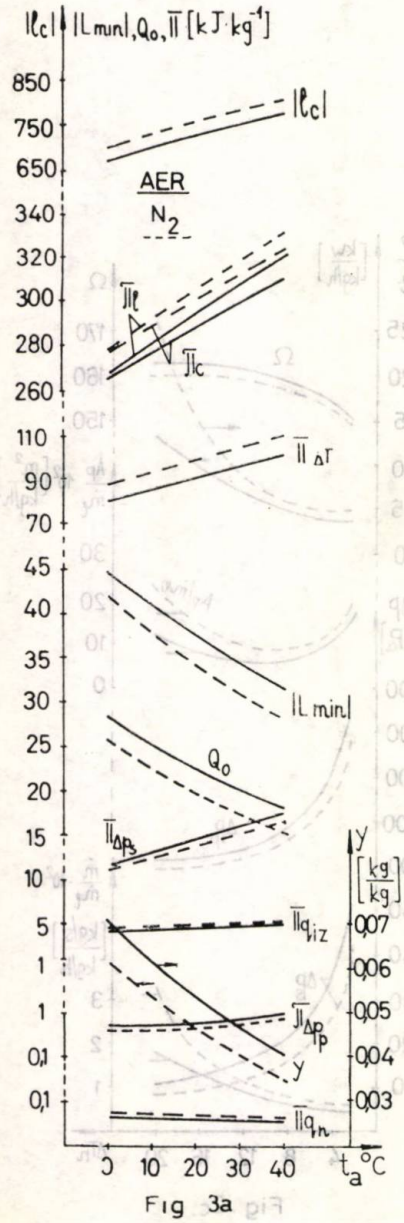


Fig 3a

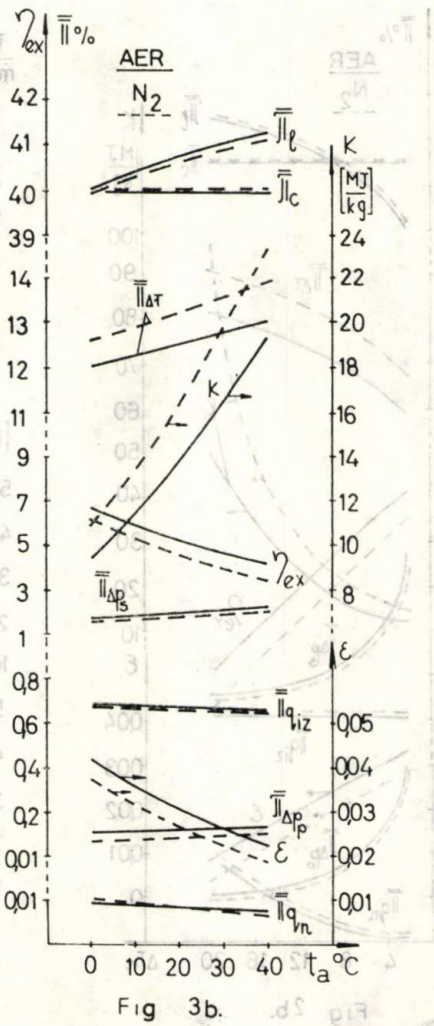


Fig 3b.

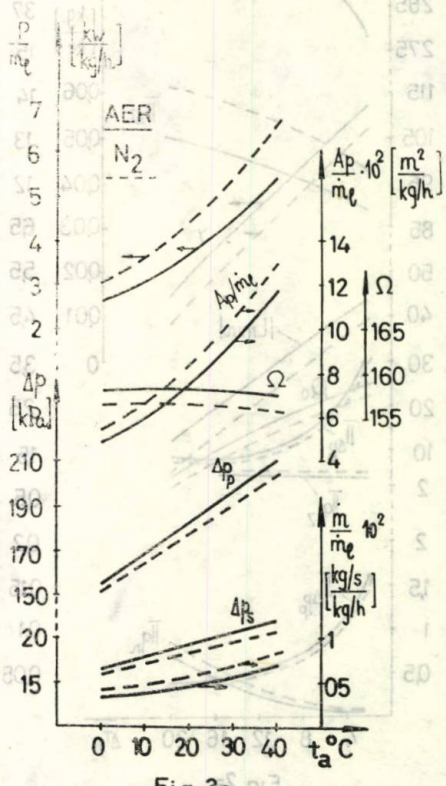


Fig.3c.

4. Influența vitezei w_s a curentului secundar de gaz la curgerea prin schimbătorul recuperator

Analiza acestei influențe ($w_s = 4 \ldots 20$ kg/(m²s)) a fost efectuată în condițiile $p_2 = 18$ MPa, $p_a = 0{,}101$ MPa, $T_a = 300$ K, $\Delta T_n = 6$ K. Rezultatele obținute sînt arătate în figura 4 remarcîndu-se următoarele:

— după cum era de așteptat, creșterea vitezei masice w_s din curentul secundar determină amplificarea rapidă a pierderilor de presiune Δp_s și Δp_p și evident a pierderilor absolute $\pi_{\Delta p_p}$ și $\Pi_{\Delta p_s}$ (fig. 4, *a*, *c*); se remarcă faptul că cu toate că pierderea de presiune Δp_s este mult mai mică decît Δp_p, datorită proprietăților termodinamice ale gazului ponderea cea mai mare în consumul de lucru mecanic o are $\Pi_{\Delta p_s}$ (fig. 4, *b*, *c*);

— creșterea pierderii de presiune Δp_s determină mărirea presiunii și implicit a temperaturii de condensare T_0, ceea ce antrenează micșorarea sarcinii termice a schimbătorului recuperator și în final creșterea temperaturii gazului din curentul primar la intrarea în ventilul de laminare; în această situație, datorită variației proprietăților termodinamice ale aerului și azotului pierderea absolută π_l înregistrează o scădere (fig. 4, *a*);

— creșterea ușoară a temperaturii de condensare, cu viteza w_s, antrenează reducerea cantității de căldură Δh_l care s-ar extrage din gaz într-un proces izobar de lichefiere ceea ce conduce (rel. (2) [2]) la amplificarea lentă a fracțiunii y de gaz lichefiat; se observă că în cazul aerului se obține o fracțiune y superioară cu un consum specific de lucru mecanic $|l_c|$ în compresor mai mic (fig. 4, *a*);

— la creșterea lui w_s, scăderea ușoară a diferenței de temperatură la capătul rece al schimbătorului recuperator accentuată de reducerea debitului de gaz din curentul secundar (crește fracțiunea y de gaz lichefiat) duce la micșorarea pierderii $\Pi_{\Delta T}$; se observă că efectul creșterii lui $\pi_{\Delta p_p}$ și $\Pi_{\Delta p_s}$ este practic anihilat de scăderea pierderilor π_l și $\Pi_{\Delta T}$ (fig. 4, *a*) și deci în ansamblu suma pierderilor

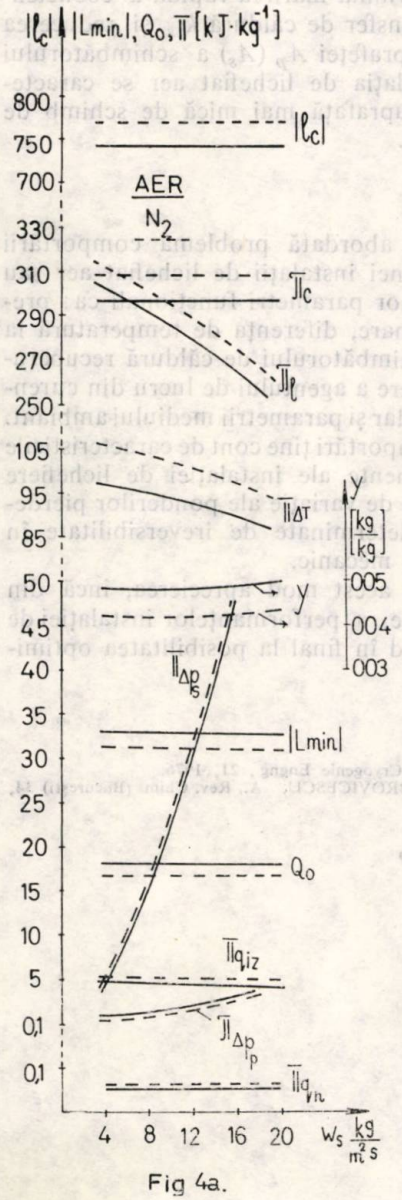


Fig 4a.

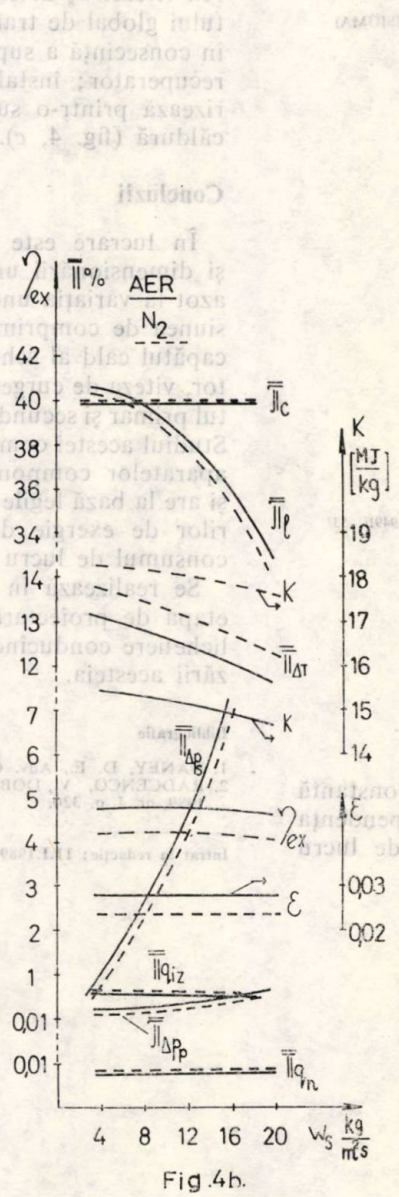


Fig.4b.

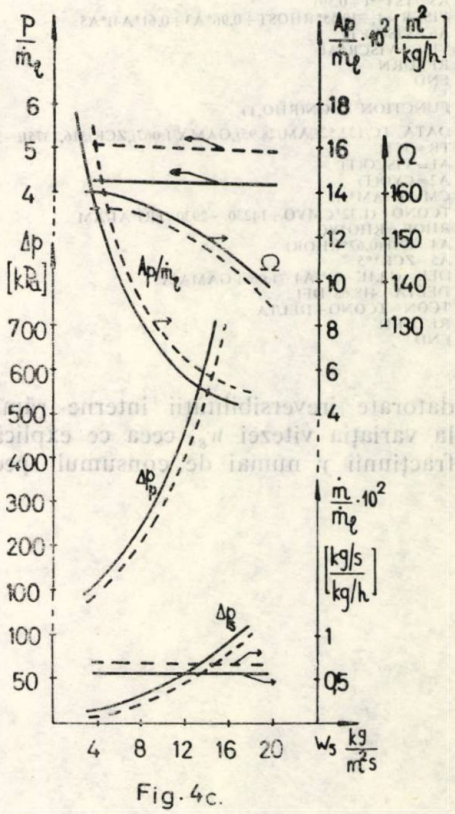


Fig.4c.

```
FUNCTION SFUN(RR,TT)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,L-Z)
DOUBLE PRECISION DLOG
REAL RR,TT
DIMENSION L1(11),L2(11),L3(11),L4(11),R(6),L5(9),L6(9),L7(9)
DATA L1/ -614.002E-3,-65.309E-3,26.215E-3,-7.771E-3,-100.41E-3,
1        23.981E-3,55.402E-3,-25.079E-3,2.17E-3,0.,0./
DATA L2/ -610.073E-3,-603.024E-3,-105.841E-3,231.504E-3,273.581E-3,
1        -105.799E-3,-148.492E-3,47.42E-3,0.,0.,0./
DATA L3/467.877E-3,836.741E-3,-145.506E-3,-436.453E-3,
1        -18.209E-3,151.744E-3,0.,0.,0.,0.,0./
DATA L4/-42.39E-3,343.987E-3,-10.949E-3,-1078.763E-3,
1        305.03E-3,1777.483E-3,-814.247E-3,-1442.296E-3,
2        833.291E-3,439.425E-3,-287.394E-3/
DATA R/ -174.8691E-4,161.9317E-4,-93.8666E-4,
1        -29.0147E-4,-3.8525E-4,1.9E-5/
DATA RO/16294.455E-3/,L10/-556.447E-3/,L20/-160.927E-3/,
1       L30/-247.869E-3/,L40/-56.494E-3/,C/24949.3733E-4/,
2       SIGMA/3163.226E-3/,RG/287.22/
DATA L5/1302.019E-3,2437.4305E-3,-6640.8327E-3,
1       9850.5398E-3,-8215.046E-3,3948.8527E-3,
2       -1057.0525E-3,141.1191E-3,-6.86522E-3/
DATA L6/0.2014,-3.8807,12756.666E-3,-18.3253,15.3906,
1       -7153.3332E-3,1669.7142E-3,-0.15,0./
DATA L7/2.84,-3.52,5113.8664E-3,-6.1074,2.9376,
1       -0.48,0.,0.,0./
DATA TC/132.52/,VC/3.1949E-3/
T=DBLE(TT)
RHO=DBLE(RR)
THETA=T/TC
XI=RHO*VC-1.
DELTA=RHO*VC
S1=0
DO 1 J=1,6
S1=S1+R(J)*(THETA**J)
1 CONTINUE
IF(T.GE.132.52) GO TO 4
S3=0.
DO 3 K=1,9
S3=S3+(L5(K)+L6(K)/(THETA**2.)+L7(K)/(THETA**3.))*(DELTA**K)
3 CONTINUE
  DSFUN=RG*(RO+S1+C*DLOG(THETA)-DLOG(DELTA)-S3/SIGMA)
  GO TO 5
4 S2=0.
  DO 2 I=1,11
  S2=S2+(L1(I)+L2(I)/(THETA**2.)+L3(I)/(THETA**
  3.)+L4(I)*(9./(THETA***10.)-30./(THETA**11.)+22./
  (THETA**12.)))*(XI**I)
2 CONTINUE
  DSFUN=(RO+S1+C*DLOG(THETA)-DLOG(XI+1.)
  +L10+L20/(THETA**2.)+L30/(THETA**3.)+L40*
  (9./(THETA**10.)-30./(THETA**11.)+22./(THETA**12.)
  2)+S2)*RG
5 SFUN=SNGL(DSFUN)
  RETURN
END

FUNCTION VISC(RHO,T)
DATA BO/69.369266/,AM/28.95/,EPSOK/97./
RHOM=RHO/AM/1000.
RHOST=RHOM*BO
A3=RHOST**2
A4=RHOST**3
TST=T/EPSOK
A5=TST**(-0.59)
VISCR=1.-(0.55*RHOST+0.96*A3+0.61*A4)*A5
A6=VISCO(T)
VISC=VISCR*A6
RETURN
END

FUNCTION TCON(RHO,T)
DATA TC/132.52/,AM/28.95/,GAMA/1.067/,ZCR/316.1375E-3/,VC/3.1949E-3/
TR=T/TC
A1=VISCO(T)
A2=CVO(T)
CMVO=AM*A2
TCONO=(1.32*CMVO+14230.-2930./TR)*A1/AM
RHOR=RHO*VC
A4=EXP(0.67*RHOR)
A5=ZCR**5
DEL=(13.1E-8)*(A4-1.069)/GAMA/A5
DELTA=418.68*DEL
TCON=TCONO+DELTA
RETURN
END
```

datorate ireversibilității interne rămîne constantă la variația vitezei w_s, ceea ce explică dependența fracțiunii y numai de consumul specific de lucru mecanic minim (exergia căldurii) necesar lichefierii a 1 kg de gaz în condițiile date (rel. (14) [2]);

— consumul specific de lucru mecanic $|l_c|$ și pierderea π_c rămîn constante iar $|L_{\min}|$, Q_0, $\pi_{q_{iz}}$ și π_{q_n} sînt foarte puțin influențate de variația vitezei w_s (fig. 4, *a*);

— deoarece $|l_c|$ este invariabil la modificarea vitezei w_s ponderile pierderilor se modifică în același sens și ritm cu pierderile absolute (fig. 4, *b*);

— creșterea lui $\bar{\pi}_{\Delta p_s}$ și $\bar{\pi}_{\Delta p_p}$ este în mare măsură contracarată de scăderea ponderilor $\bar{\pi}_l$ și $\bar{\pi}_{\Delta T}$ astfel că în final, randamentul exergetic scade foarte puțin la majorarea vitezei w_s; valorile lui η_{ex} sînt superioare în cazul aerului (fig. 4, *b*);

— la creșterea lui w_s eficiența frigorifică ε rămîne practic contantă iar consumul specific de energie K scade ușor, fapt datorat amplificării fracțiunii y de gaz lichefiat (fig. 4, *a*, *b*);

— evident, în condițiile menținerii constante a fracțiunii y la variația vitezei w_s, debitul $\dot{m}$ de gaz comprimat și puterea P consumată de compresor rămîn invariabile; după cum era de așteptat creșterea vitezei w_s determină mărirea rapidă a coeficientului global de transfer de căldură k_{ts} și reducerea în consecință a suprafeței A_p (A_s) a schimbătorului recuperator; instalația de lichefiat aer se caracterizează printr-o suprafață mai mică de schimb de căldură (fig. 4, *c*).

Concluzii

În lucrare este abordată problema comportării și dimensionării unei instalații de lichefiat aer sau azot la variația unor parametri funcționali ca: presiunea de comprimare, diferența de temperatură la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator, viteza de curgere a agentului de lucru din curentul primar și secundar și parametrii mediului ambiant. Studiul acestei comportări ține cont de caracteristicile aparatelor componente ale instalației de lichefiere și are la bază legile de variație ale ponderilor pierderilor de exergie determinate de ireversibilitate în consumul de lucru mecanic.

Se realizează în acest mod aprecierea, încă din etapa de proiectare, a performanțelor instalației de lichefiere conducînd în final la posibilitatea optimizării acesteia.

Bibliografie

1. DANEY, D. E., Adv. Cryogenic Engng., **21**, 1976.
2. RADCENCO, V., DOBROVICESCU, A., Rev. Chim. (București) **34**, 1989, nr. 4, p. 320.

Intrat în redacție: 11.I.1989

CONSTANTIN MĂRUȚOIU
PETRU BODOGA

Prepararea in situ a unor plăci cromatografice cu suprafața modificată chimic. Proprietăți și aplicații la separarea fenolilor

C.Z.: 543.544:547.562.1

În lucrare se fac aprecieri de ordin general asupra fazelor staționare legate chimic, se prezintă metodele de sinteză, proprietățile fizice, stabilitatea termică și hidrolitică, concluziile practice privind umectarea, precum și utilizările acestora în separarea fenolilor.

The paper generally deals with the chemically linked stationary phases ; the synthesis methods, the physical properties, the thermal and hydrolytic stability, the practical conclusions regarding the moistening and their application in the separation of the phenols are presented.

В работе даётся общая оценка химически связанных стационарных фаз, излагаются методы синтеза, физические свойства, термическая устойчивость и устойчивость к гидролизу, практические выводы по смачиванию и их использование при разделении фенолов.

Modificarea suprafeței unor sorbenți de natură anorganică, presupune reducerea parțială sau totală a polarității acesteia prin fixarea chimică sau fizică a unei componente organice. În compensație, fazele mobile folosite în acest sistem devin mult mai polare, față de cele utilizate în cromatografia pe strat subțire (CSS) convențională (clasică). De aici și termenul de CSS cu faze inverse (CSS—FI) care definește răsturnarea polarității fazelor: faze staționare nepolare sau parțial polare și faze mobile puternic polare, constituite, în majoritatea cazurilor, dintr-un amestec binar sau ternar apă—solvenți organici.

Silicagelul normal—sorbentul cel mai folosit la realizarea fazelor staționare legate chimic, are o comportare amfoteră în ceea ce privește proprietățile hidrofil-lipofile [1]. Măsurători ale adsorbției apei și a unor vapori de solvenți organici au relevat că silicagelul cu porii pînă la 150 Å are un caracter hidrofil/lipofil egal, în timp ce porii de dimensiuni mai mari duc la predominarea comportării lipofile.

Fenomenele legate de realizarea separării prin CSS a diferitelor componente din amestecuri au loc în interiorul porilor cu o lungime variabilă, a căror suprafață interioară este acoperită de o rețea de grupări siloxanice și silanolice.

Grupările silanolice Si—OH imprimă silicagelului proprietăți hidrofile, în timp ce cele siloxanice Si—O—Si asigură caracterul lipofil. Afinitatea către cele două tipuri de grupări din rețea depinde de polaritatea eluantului folosit și determină natura legăturilor care se formează [2]. În cazuri extreme: efectuarea CSS cu heptan ca eluant are loc, practic, numai la contactul intim cu grupările silanolice (hidrofile), iar la folosirea apei intervin doar grupările siloxanice (lipofile).

De aici și concluzia: modificarea suprafeței porilor presupune eliminarea grupărilor silanolice, în sensul obținerii unor grupări siloxanice stabile de tipul Si—O—Si—C la care se leagă imediat, prin intermediul legăturilor Si—C, resturi alifatice sau aromatice. În acest fel se asigură folosirea ca fază mobilă a unor solvenți polari amestecați în diverse proporții cu apă—avantaj esențial al CSS-FI [3].

În cele ce urmează, autorii și-au propus prepararea in situ a unor plăci cromatografice cu suprafața modificată chimic și studiul comparativ al proprietăților acestora, legate direct de practica analitică.

Se cunoaște că, în funcție de calitățile și destinația lor, fazele staționare au primit notații (simboluri) în care se includ și cele specifice modificării suprafeței. Semnificația acestor simboluri este acceptată, principial, de firmele producătoare de materiale cromatografice care imprimă pe ambalajele respective detalii care exprimă destinația fazei staționare sau a plăcii cromatografice. Simbolurile principale se prezintă în tabelul 1.

Partea experimentală

Impregnarea [4] cu parafină a silicagelului RH, preparat la Institutul de Chimie Cluj-Napoca, a dat unele rezultate pozitive, avînd ca principal avantaj simplitatea metodei: imersia în soluție benzenică cu 2% parafină a unor plăci cromatografice normale (cu stratul depus pe un suport din sticlă), urmată de uscare două ore la 80°C. Plăcile au fost activate în prealabil, 30 min, la 110°C.

Acest procedeu este mai rar folosit în practică datorită unor dezavantaje cum ar fi: impregnarea neuniformă a stratului subțire, stabilitate hidrolitică slabă, precum și eluarea parțială a modificato-

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Dr. ing. PETRU BODOGA, Institutul de Cercetări și Inginerie Tehnologică — București.

Tabelul 1

SIMBOLURI ATAŞATE FAZEI STAŢIONARE

Simbolul	Semnificaţia
H	Fără liant
G	Conţine sulfat de calciu (gips) ca liant
R	Purificare specială
P	Destinată CSS preparative
F	Conţine indicator de fluorescenţă (luminofor)
W	Rezistenţă la acţiunea apei, însă stratul este umectabil
F „254" + „366"	Lungimile de undă de excitare ale luminoforului
F „254" s	Indicator de fluorescenţă rezistent la acizi
40, 60, etc.	Mărimea porilor sorbentului (Å)
„Silanized" RP-2	Destinată CSS-FI (modificată chimic cu dimetilsilil)
RP	Fază inversă (termen consacrat: reversed phase)
RP-2; RP-8; RP-12; RP-18	Fază inversă cu lanţuri hidrocarbonate compuse din 2, 8, 12 sau 18 atomi de carbon
C-2; C-8; C-12; C-18	Notaţii cu aceleaşi semnificaţii adoptate de firmele: Whatmann (S.U.A.) şi Antec (Elveţia)
K	Placă cromatografică normală
KC-2	Placă cromatografică normală destinată CSS-FI; notaţia firmei Whatman
NH_2	Strat legat chimic avînd o grupare amino, ceea ce îi oferă proprietăţi moderate de schimbător de ioni
CN	Strat cu modificator avînd grupări cian
MN	Produs de firma Macherey Nagel (R.F.G.)
N	Fără liant. Simbol al firmei MN
O	Strat dur produs de firma engleză New England Nuclear Co dar, care, în cele mai multe din cazuri, marchează prezenţa liantului organic
HP	Înaltă performanţă (termen consacrat: High Performance)

rului o dată cu faza mobilă. Drept urmare s-a produs o creştere a timpului de developare şi o slabă reproductibilitate a unor rezultate. În experimentările noastre plăcile de acest tip au fost notate cu „IMP".

Modificarea chimică a suprafeţei

Sinteza fazelor staţionare legate chimic se realizează prin două grupe mari de metode: (1) policondensarea hidrolitică a compusului organic (modificatorul) în acelaşi timp cu obţinerea sorbentului şi (2) modificarea chimică a suprafeţei sorbentului ca produs finit (adică obţinut anterior) [3]. Din cauza preţului ridicat al intermediarilor de start, primul grup de metode nu a fost folosit şi s-a preferat modificarea chimică a caracteristicilor stratului subţire al unor plăci cromatografice gata preparate din lotul utilizat la impregnare. În acest scop, plăcile cromatografice au fost plasate, în poziţie orizontală, pe un stati vmetalic. Stativul cu plăci a fost menţinut într-o etuvă termoreglabilă două ore la 110°C, după care a fost introdus (cu plăcile dispuse orizontal) într-un reactor cuplat la un termostat fixat la 40°C. Cu ajutorul unei pîlnii s-a adăugat o soluţie toluenică de 2% modificator, pînă ce nivelul lichidului s-a situat cu 2 cm deasupra plăcii superioare. Pentru potenţarea reacţiei s-a folosit un catalizator bazic (piridină anhidră 1% în toluen) semnalat în literatură [5].

Reactorul a fost fixat pe o instalaţie tip ST 800 cu care se face în mod curent verificarea rezistenţei la şocuri-vibraţii. Aparatul a fost cuplat la un releu programator de timp etalonat pentru agitarea ultrasonică a reactorului, 30 s, la fiecare 15 min, timp de 12 h. În acest interval de timp legarea chimică a sorbentului se consideră încheiată.

După efectuarea reacţiei plăcile s-au spălat, în ordine, de două ori cu toluen anhidru, eter de petrol, acetonă şi în final, cu metanol. Spălarea s-a făcut prin introducerea stativului în reactor, adăugarea agentului de spălare, agitare ultrasonică 30 s şi uscarea plăcilor prin ventilare cu aer cald (maximum 50°C). După operaţia de spălare plăcile au fost menţinute două ore la 110°C.

În condiţiile menţionate, la sinteză s-au folosit următorii modificatori (în paranteză se dă notaţia reactivului): dimetildiclorsilan (DM), difenildiclorsilan (DF), octiltriclorsilan (OCT), metiloctadeciltriclorsilan (MOD), feniltriclorsilan (FE), 2-cianoetildiclorsilan (2-CN), 10-cianodeciltriclorsilan (CN-D) şi octadeciltriclorsilan (OD). Sinteza depinde de gradul de uscare a plăcilor şi a reactivilor. O uscare insuficientă duce la lungirea timpului de eluare. S-a constatat că modificarea suprafeţei inactivează indicatorul de fluorescenţă. De asemenea, s-a observat că mărirea concentraţiei reactivului nu aduce îmbunătăţiri spectaculoase privind uniformitatea modificării chimice a suprafeţei sorbentului.

Se confirmă datele de literatură privind stabilitatea termică a legăturilor nou formate [6]. Folosind o etuvă termoreglabilă ITM s-a observat că prin menţinerea plăcilor la 210°C circa 45 min, legăturile nou formate se rup şi plăcile se comportă în mod similar celor impregnate. Intervalul de *p*H în care se păstrează proprietăţile de separare a plăcilor preparate este cuprins între 1—10. Acest fapt limitează utilizarea unor faze mobile care conţin componente puternic bazice.

Rezultate şi discuţii

Creşterea caracterului lipofil al sorbenţilor duce la scăderea substanţială a indicelui de umectare a fazei staţionare cînd se utilizează eluanţi polari. S-a observat [7] că în lipsa unei umectări satisfăcătoare a sorbentului procesul de separare decurge foarte greu sau încetează complet. În această situaţie la sorbenţii cu suprafaţa modificată trebuie cunoscute limitele de umectare completă (LUC), pragul de neumectare (PN), precum şi valoarea de umectare parţială (VUP). În tabelul 2 se dau aceste mărimi pentru sorbenţii preparaţi în maniera prezentată. Cifrele din tabel reprezintă procentele de solvent organic în apă. Au fost selectaţi solvenţii cu întrebuinţările cele mai largi în CSS-FI.

Din tabel reiese că, în cazul unor faze mobile binare 2-propanol — apă, se poate folosi un pro-

Tabelul 2

LIMITELE DE UMECTARE (%) ALE SORBENȚILOR CU SUPRAFAȚA MODIFICATĂ

Notația silicagelului	Metanol			Acetonitril			Etanol			Acetonă			2-Propanol		
	LUC	VUP	PN	LUC	VUP	PN	LUC	VUP	PN	LUC	VUP	PN	LUC	VUP	PN
DM	52*	35	17	25	17	8	20	30	10	28	15	13	18	10	8
DF	35	30	5	13	10	3	13	8	5	12	9	3	17	14	3
OCT	75	48	27	55	37	18	55	35	20	63	35	28	33	34	9
MOD	85	58	27	65	50	15	55	28	27	53	35	18	45	36	9
FE	30	25	6	12	8	3	12	6	3	—	—	—	12	8	—
2-CN	45	35	18	24	14	9	24	12	8	10	7	—	21	14	—
CN—D	55	35	20	28	14	9	52	38	21	49	32	22	35	28	11
OD	91	62	30	68	55	18	62	30	30	66	38	29	35	29	11
IMP	38	12	—	14	—	—	32	10	—	28	—	—	16	—	—

* Cifrele reprezintă media a trei determinări.

cent de apă (82—73%) mult mai mare decît la amestecurile apei cu acetonă, etanol, acetonitril și, în special, cu metanol. Intervalul dintre umectarea completă și pragul de neumectare a eluanților binari este mult mai mare la modificatorii cuprinzînd grupări octilice și octadecilice. Straturile impregnate cu ulei de parafină au dat rezultate variabile, astfel încît nu s-au putut determina cu precizie aceste limite.

Pentru determinarea capacității de separare s-a adoptat testul din literatură [6] constituit dintr-un amestec ternar de anisol — benzoat de metilacetofenonă (1:1:1), 0,1% în etanol. Faza mobilă folosită: metanol—apă (80—20) pe o distanță de 8 cm. Valorile $h R_f (h R_f = R_f \times 100)$ obținute la separare și timpul de developare pe distanța de 8 cm se dau în tabelul 3.

Tabelul 3

SEPARAREA UNUI AMESTEC TERNAR DE SUBSTANȚE PE PLĂCI CU SUPRAFAȚA MODIFICATĂ

Notația silicagelului	Timp de developare	Valorile hR_f pentru componentele amestecului		
		anisol	benzoat de metil	acetofenonă
DM	19	46	26	18
DF	36	49	26	8
OCT	40	61	29	0
MOD	22	62	51	26
FE	18	54	49	29
R—CN	21	75	30	55
CN—D	18	74	34	55
OD	26	49	26	8
IMP	48	26	18	12
Nemodificat	24	24	9	8

Timpul de developare, luat în medie, este de circa 1,2 ori mai mare decît cel semnalat în literatură [8]. Se presupune că acest fapt se datorează unei insuficiente anhidrizări a plăcilor și reactivilor utilizați la prepararea plăcilor cu stratul modificat chimic.

Cele mai bune rezultate, într-un timp de developare mai scurt se obțin la modificarea suprafeței stratului subțire cu grupări octilice, octadecilice și cianoderivați. Acestea demonstrează că suprafețele modificate chimic, cu o tărie de umectare mai mare, au o selectivitate mai bună. Unele faze staționare, deși duc la o separare bună, au o viteză de migrare foarte mică, inacceptabilă în condițiile în care trebuie să se dea un răspuns rapid asupra rezultatelor analizei. Fazele staționare nemodificate sau preparate prin impregnare cu modificatori nu duc la o departajare netă a componentelor din amestec. În consecință, din rîndul celor două faze staționare preparate s-au selectat patru tipuri (DM, OCT, CN—D și OD) cu care s-au efectuat testări privind separarea unui amestec de fenoli. Rezultatele obținute cu diverse faze mobile se dau în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORILE $h R_f$ ALE UNOR FAZE STAȚIONARE LEGATE CHIMIC

Compusul	Faza mobilă	$h R_f$ și tipul fazei staționare			
		DM	OCT	CN—D	OD
Fenol	A	69	53	61	54
	B	68	58	64	55
Izoeugenol	A	62	32	42	30
	B	56	36	46	34
Eugenol	A	63	33	54	32
	B	66	37	56	36
2-Clorfenol	A	66	43	62	44
	B	71	44	68	46
4-Clorfenol	A	64	41	44	41
	B	76	50	51	44
4-Aminofenol	A	78	78	58	78
	B	74	73	60	76
3-Aminofenol	A	77	71	39	72
	B	80	80	43	72
m-Crezol	A	65	43	52	46
	B	70	48	54	49
p-Crezol	A	62	45	76	44
	B	61	46	78	48
Hidrochinonă	A	—	73	82	78
	B	—	75	84	76

A = acetonitril — clorură de sodiu 0,21 M — dimetilsulfoxid (44:41:15); *B* = acetonitril — clorură de sodiu 0,21 M — tetrahidrofuran (53:4:5).

Drept reactiv de vizualizare s-a utilizat un amestec în părţi egale de clorură ferică—fericianură de potasiu. Se obţin spoturi albastre pe un fond galben [9].

Reactivul se prepară astfel: 2 g $FeCl_3$ în 80 ml apă se amestecă cu alţi 80 ml apă conţinînd 2 g fericianură de potasiu. Pentru vizualizare, plăcile au fost imersate în acest amestec de reactivi.

Rezultatele confirmă observaţia că prin creşterea lungimii lanţului hidrocarbonat (OCT, CN—D, OD), separarea se îmbunătăţeşte. Departajarea între clase de compuşi este acceptabilă (de exemplu, clorfenoli — aminofenoli) însă nu s-a reuşit o separare netă între izomerii respectivi (de exemplu, perechile 2-clorfenol — 4-clorfenol; *m*-crezol — *p*-crezol etc.).

Adăugarea aşa-numiţilor activatori — dimetilsulfoxidul şi tetrahidrofuranul—îmbunătăţeşte foarte mult selectivitatea şi confirmă observaţii mai vechi prezentate în sinteza bibliografică respectivă [10].

Concluzii

În concluzie, utilizarea unor plăci cromatografice gata preparate, al căror strat subţire a fost modificat chimic prin legarea unor compuşi organici cu lanţul hidrocarbonat variabil ca lungime şi prin asigurarea prezenţei unor grupări funcţionale (cian, 2-cianoetil) duce la o creştere a rezoluţiei, realizîndu-se separări de fineţe care deschid un cîmp larg de aplicare şi pentru alte serii de compuşi.

Sinteza realizată direct pe stratul subţire aduce o economie de timp şi cheltuieli materiale, deoarece plăcile gata preparate cu faze staţionare legate chimic sînt scumpe.

Bibliografie

1. HALPAAP, H., J. Chromatogr., 78, 1973, p. 68.
2. HALPAAP, H. şi RIPPHAHN, J., în Zlatkis A. şi Kaiser R. E. (ed.) „HPTLC-High Performance Thin Layer Chromatography", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York and Institute of Chromatography, Bad Durkheim cap. 6, 1977.
3. LISICHKIN, G. V., KUDRIAVŢEV, G. C. şi NESTERENKO, P. N., Zh. An. Khim., 38, nr. 9, 1983, p. 1 684.
4. STAHL, E., „Thin Layer Chromatography", 2-nd ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1969, p. 48.
5. KAISER, R. E. şi RIEDER, R., J. Chromatogr., 142, 1977, p. 411.
6. ERICSSON, M. şi BLOMBERG, L. G., J. HRC & CC, 3, nr. 7, 1980, p. 345.
7. HALPAAP, H., KREBS, K. F. şi HANCK, H. E., J. HRC & CC, 3, nr. 5, 1980, p. 215.
8. TANAKA, N., GOODELL, H. şi KARGER, B. L., J. Chromatogr., 158, 1978, p. 233.
9. SHERMA, J. şi SLECKMAN, B. P., J. HRC & CC, 4, nr. 11, 1981, p. 557.
10. BRINKMAN, U. A. T. şi de VRIES, G., J. HRC & CC, 5, nr. 9, 1982, p. 476.

Intrat în redacţie: 22.III.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A FURFURILIDENMALONATULUI DE DIETIL

Brevet R.S.R. nr. 96968

Conform procedeului descris reacţia se execută prin încălzirea furfurolului cu esterul malonic în mediu de alcooli inferiori aleşi dintre metanol, etanol, izopropanol, în proporţie de 30—33 ml alcool/100 g ester malonic, la temperatura de reflux a masei 80—95°C, timp de 4—6 h, în prezenţă de dietilamină şi acid acetic drept catalizator, în raport molar dietilamină/acid acetic/ester malonic de 0,06/0,07/1, după care masa de reacţie se răceşte la 25°C şi se diluează cu alcoolul utilizat şi apă la atingerea raportului ml alcool/ml apă/g ester malonic utilizat de 1/0,5/1, apoi se răceşte la temperaturi cuprinse între —10 şi 5°C, pentru cristalizarea produsului care se izolează prin filtrare.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— asigură obţinerea unui produs de calitate superioară în condiţii tehnologice uşor de realizat evitînd temperaturile ridicate şi fracţionările în vid; procedeul prezintă totodată o productivitate ridicată;
— realizează reacţia cu randamente bune, folosind materiale auxiliare accesibile.

Dosar nr. 127719
Data înregistrării: 04.04.87
Data publicării: 22.04.89
Int.Cl.[4]: C07D307/10

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti

ULEI PENTRU PROTECŢIA TEMPORARĂ A ŢEVILOR LAMINATE SI PROCEDEE DE OBŢINERE

Brevet R.S.R. nr. 97139

Invenţia se referă la un ulei pentru protecţia anticorosivă de medie durată a ţevilor laminate din oţel pe perioada transportului şi depozitării şi la un procedeu de obţinere a acestuia.

Uleiul conform invenţiei este constituit din 40—50% greutate ulei naftenic, cu densitatea de maxim 0,900 la 20°C şi viscozitate cinematică de maxim 36 CSt la 20°C, 0,1—1,0% gr. 1-aminoetil-2-heptadecenil imidazolina, 1—4% gr. Sulfonaţi de sodiu petrolieri, 6—14% gr. sulfat de bariu, restul pînă la 100% gr. fiind constituit din solvent petrolier de tip white spirit. Conform procedeului descris se amestecă pînă la omogenizare sulfonaţii la 60—70°C, se dozează apoi 1-aminoetil-2-heptadecenil imidazolina şi după aceea, white spiritul continuînd amestecarea încă 2—3 h pentru omogenizare.

Uleiul conform invenţiei are următoarele avantaje:

— protecţie anticorosivă corespunzătoare a ţevilor laminate din oţel;
— lavabilitate uşoară în maşinile automate de spălare degresare, în vederea vopsirii;
— consum redus de produs pe m^2 de suprafaţă conservată;
— consum redus de energie pentru fabricarea lui;
— cost scăzut.

Dosar nr. 127866
Data înregistrării: 16.04.1987
Data publicării: 19.06.1989
Int.Cl.[4]: C10M105/68

Solicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti
Titular: Întreprinderea de Detergenţi „DERO", Ploieşti

ALPAR FODOR
ALEXANDRU MORARU
PETRU DOBRA
ADRIAN POP
TUDOR MUREŞAN
EMIL CORDOŞ

Sistem de dozare şi fotometrare pentru analiza automată

C.Z.: 543.43:62-52

Se prezintă un sistem de dozare şi fotometrare conceput pentru analize automate în flux. Sistemul constă dintr-un dozator cu patru pipete cu volume fixe şi supape programabile mecanic, dintr-un fotometru automat cu fascicul dublu şi din doi fotodetectori. Atît dozatorul cît şi fotometrul funcţionează printr-un microsistem de calcul, care comandă secvenţa de lucru, prelucrează rezultatele şi semnalează erorile.

A dosage by photometry system conceived for the automatic flow analyses is presented. The system consits of a batchmeter with four fixed volume pipettes and mechanically programmed valves, a double beam automatic photometer and two photodetectors. Both the batchmeter and the photometer are based on a calculation minisystem which monitors the working sequence, processes the results and signals the errors.

Представлена система дозирования и фотометрирования, созданная для автоматических анализов в потоке. Система состоит из дозирующгго устройства с четырьмя пипетками постоянных объёмов и механически программируемыми клапанами, из автоматического фотометра с двойным пучком и двух фотодетекторов. Как дозирующее устройство, так и фотометр действуют через вычислительную микросистему, которая управляет последовательностью работы, обрабатывает результаты и сигнализирует ошибки.

Automatizarea analizelor spectrofotometrice se realizează, mai ales, sub forma sistemelor automate de laborator, variantele de analizoare automate introduse direct pe fluxul tehnologic fiind mai rar întîlnite deşi nu mai puţin necesare. Situaţia îşi are cauzele în complexitatea condiţiilor de lucru în flux, mai ales cînd proba urmează a fi tratată cu reactivi, un analizor spectrofotometric automat trebuind să funcţioneze un timp îndelungat fără asistenţă operatorului, avînd un grad ridicat de fiabilitate şi, totodată, posibilitatea de autocalibrare [1]. Majoritatea sistemelor de analiză automată în flux tehnologic sînt, de regulă, sisteme de laborator modificate şi adaptate la o anumită cerinţă. Din această cauză, performanţele sînt inferioare celor realizate în condiţii de laborator şi costul este mai ridicat. Devine tot mai clară necesitatea construirii unor sisteme specializate pentru analiza în flux, motiv pentru care autorii prezintei lucrări şi-au îndreptat atenţia spre sistemele modulare, de mare fiabilitate, dispunînd, prin însuşi principiul de construcţie, de largi posibilităţi de adaptare. În cele ce urmează este descris un astfel de sistem pentru analize în flux prin metode fotometrice, de tip modular, condus prin microprocesor, utilizabil pentru o largă gamă de analize.

Sistemul este conceput pentru analiza probelor lichide şi soluţiilor şi îndeplineşte două funcţii principale. Prima constă în tratarea probei cu reactivi, iar cea de-a doua, în fotometrarea soluţiei astfel obţinute. Schema-bloc a sistemului este redată în figura 1. Părţile componente sînt: sursa de probe

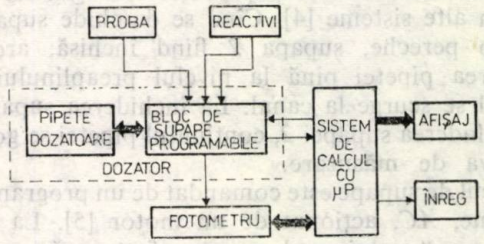


Fig. 1. Schema-bloc a sistemului de dozare şi fotometrare.

şi reactivi, dozatorul, format din sistemul de pipetare şi blocul de supape, sistemul de fotometrare şi blocul de comandă şi prelucrare a datelor (microcalculatorul). Proba, provenind continuu sau discontinuu din fluxul tehnologic, şi reactivii sînt măsuraţi de către sistemul de pipete cu volum fix. Supapele programabile permit accesul soluţiilor spre pipete şi golirea acestora într-un vas de amestecare, care serveşte, totodată, şi de cuvă de măsură. Datele

Ing. ALPAR FODOR, ing ALEXANDRU MORARU, ing. PETRU DOBRA, ing. ADRIAN POP şi ing. TUDOR MUREŞAN, Intreprinderea pentru Aparate şi Utilaje. Filiala din Cluj-Napoca.
Conf. dr. ing. EMIL CORDOŞ, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică

fotometrice sînt prelucrate de sistemul de calcul cu microprocesor, care afişează rezultatul în unităţile dorite. Funcţionarea detaliată a modulelor este redată în continuare pe baza schemei din figura 2.

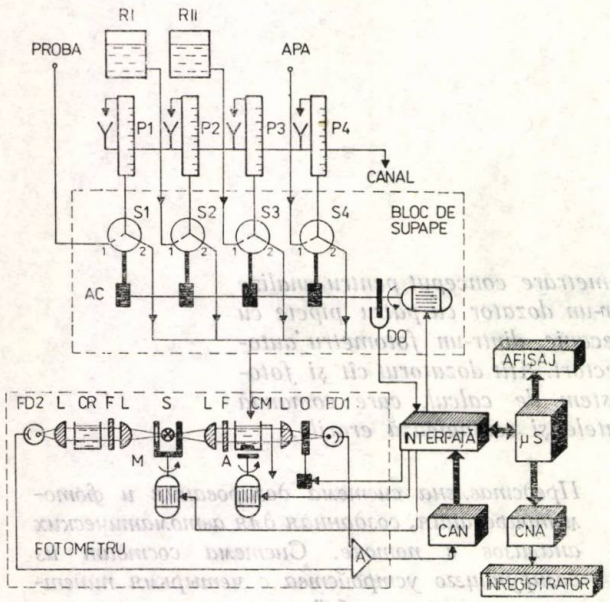


Fig. 2. Schema funcţională a sistemului de dozare şi fotometrare.

Dozatorul este format din patru pipete cu preaplin, P_1 la P_4, cu volum fix, umplute şi golite prin blocul de supape. Utilizarea acestui gen de pipete reduce la minimum părţile mobile ale sistemului, ceea ce, în comparaţie cu dozatoarele cu piston [2], asigură o fiabilitate ridicată şi, totodată, o bună reproductibilitate a volumelor. Volumul pipetelor se alege în funcţie de aplicaţia curentă. Cele patru pipete permit măsurarea şi livrarea probei, a doi reactivi diferiţi şi a soluţiei de spălare, aceasta din urmă avînd şi rolul de a amorsa golirea cuvei fotometrice [3].

Blocul de supape conţine patru perechi de supape, S_1 la S_4, care admit accesul lichidelor spre şi dinspre pipete. Aceste supape acţionate mecanic au o fiabilitate mai mare decît supapele electromagnetice utilizate în alte sisteme [4]. Cînd se deschide supapa *1* dintr-o pereche, supapa *2* fiind închisă, are loc umplerea pipetei pînă la nivelul preaplinului, iar excesul se scurge la canal. La închiderea supapei *1* şi deschiderea supapei *2*, conţinutul pipetei se goleşte în cuva de măsurare.

Blocul de supape este comandat de un programator cu came, *AC*, acţionat de un motor [5]. La cinci ture ale motorului, axul cu came efectuează o rotaţie completă, realizînd un ciclu de operaţii constînd din cinci paşi. Durata în timp a secvenţelor ciclului este diferită astfel încît pipetele să poată fi umplute şi un exces minim de reactivi să ajungă la canal. Totodată, se asigură timpul necesar golirii complete a pipetelor. Ordinea de umplere şi golire se stabileşte mecanic, prin poziţia camelor, iar timpii, prin programul calculatorului.

Sistemul de fotometrare este de tip dublu fascicul cu doi fotodetectori. Radiaţia emisă de o sursă de radiaţii *S* formează două fascicule obturate alternativ de modulatorul *M*. Unul din fascicule trece prin filtrul *F* şi prin cuva de măsurare *CM*, fiind focalizat pe detectorul *FD*1. Celălalt fascicul trece printr-un filtru *F* identic cu cel de pe primul fascicul şi prin cuva de referinţă *CR* şi este colimat pe fotodetectorul *FD*2. Semnalele electrice ale fotodetectorilor sînt preluate de un amplificator diferenţial, după care sînt convertite în cifre de un convertor analog-numeric. Fotometrul mai are inclus în structura sa un obturator *O* pentru reglarea transmitanţei zero şi un agitator magnetic pentru cuva de măsurare. Aceasta din urmă este prevăzută cu un sistem de sifonare, care se amorsează prin umplerea cuvei cu lichid peste un nivel dat.

Blocul de comandă şi prelucrare a datelor este guvernat de sistemul de calcul cu microprocesor. Prin intermediul unei interfeţe se culeg semnalele de stare ale sistemului şi datele de la fotometru şi se emit semnalele de comandă pentru elementele de execuţie ale sistemului. Unitatea centrală prelucrează datele şi afişează rezultatele pe un afişaj digital cît şi pe un înregistrator, prin intermediul unui convertor analog-numeric.

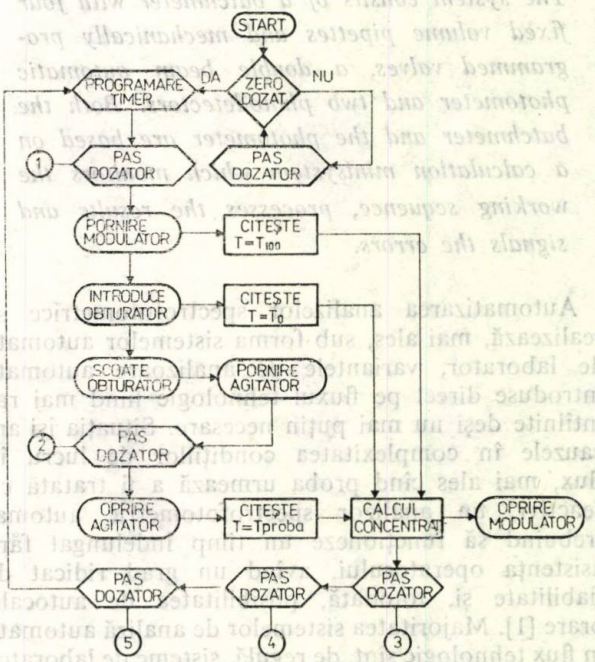


Fig. 3. Schema logică a programului de măsurare.

Programul de măsurare este redat în figura 3. Secvenţa de măsurare, care se execută la intervale de timp prestabilite, începe, la pasul 1, cu dozarea unei cantităţi exacte de probă, prin golirea pipetei P_1 şi prin umplerea cu reactivi a pipetelor P_2 şi P_3. Se comandă funcţionarea modulatorului şi se citeşte valoarea semnalului pentru transmitanţa 100%. Se introduce obturatorul în calea de măsurare şi se citeşte valoarea semnalului pentru transmitanţa zero. Se scoate obturatorul şi se porneşte agitatorul, după care dozatorul execută pasul *2*, moment în care se dozează reactivii în cuva de măsurare. Se opreşte agitatorul şi se măsoară transmitanţa probei.

Din cele trei valori se calculează extincția zecimală corectată a probei și, din curba de calibrare memorată, se obține valoarea corespunzătoare a concentrației. La pasul *3* al dozatorului se umple vasul de spălare P_4 care, la pasul *4*, se golește în cuva de măsurare. În momentul în care se depășește nivelul sifonului în cuvă, pornește sifonarea și cuva se golește la canal, fiind spălată și gata pentru o probă nouă. La pasul *5* al dozatorului, se trece pe umplere vas-dozare probă, sistemul este apt pentru o nouă determinare, avînd în pipeta de dozare probă proaspătă.

Sistemul de dozare și fotometrare realizat a fost înglobat într-un aparat pentru determinarea automată a biuretului din uree. Determinarea a fost făcută pe baza reacției clasice de determinare a biuretului în cupru (sulfat de cupru pentahidrat de concentrație 15 g/l) în mediu de tartrat alcalin (40 g hidroxid de sodiu și 50 g tartrat de sodiu și potasiu tetrahidrat la litru) [6]. Proba, soluția de sulfat de cupru, respectiv soluția de tartrat, s-a dozat în raportul 20:5:5 ml. Determinarea s-a efectuat în intervalul de concentrație de 4,5—40,5 mg biuret/probă, cu un filtru verde în intervalul 530—560 nm, grosimea cuvei de măsurare fiind de 3 cm. Datele pentru curba de calibrare s-au trecut în tabelul 1.

Ecuația curbei de calibrare are forma:

$$y\,(\text{mg/probă}) = 0{,}002 + 7{,}79 \cdot 10^{-3}E$$

cu un coeficient de corelație de 0,999. Coeficientul de variație maxim pe 6 citiri de probă necunoscută, în intervalul menționat, a fost de 0,76%.

Tabelul 1

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
mg/probă	4,5	7,5	12	15,75	18	24	27	30	34,5	40,5
E	0,040	0,055	0,095	0,128	0,145	0,191	0,212	0,234	0,271	0,310

Bibliografie

1. WALSER, P. E. și BARTELS, H. A., Int. Lab., 12, 1981, p. 32.
2. BABRIUNAS, R., HOLLER, F. J., NOTS, P. K., JOHNSON, E.R., ROTHMAN, L. D. și GROUCH, S. R., Anal. Chem. 53, 1981, p. 1 484.
3. ANDERSON, L., GRAUCHI, A. și STRADBERG, M., Anal. Chem. Acta, 4, 1978, p. 103.
4. KOLLIG, H. P., Ing. Lab. mar.-apr., 1977, p. 69.
5. OSADCHII, V. D., PAROKONNYI, V. K. și OSADCHII, O. V., Zavod. Lab. 37, 1981, p. 47.
6. BEALS, E. G., GANITSEN, P. G. și MEDDINGS, B., Technicon Symposia, I, 1966, p. 187.

Intrat în redacție: 20.1.1989

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A DIALCHILCARBONAȚILOR

Brevet R.S.R. nr. 95282

Procedeul de obținere a dialchilcarbonaților descris în invenție se bazează pe reacția alcoolilor cu cloroformiați de alchil urmată de distilarea dialchilcarbonatului brut. Alcoolul și cloroformiatul de alchil se dozează în dialchilcarbonatul respectiv la temperaturi cuprinse între temperatura de fierbere a alcoolului și temperatura de fierbere a dialchilcarbonatului, de preferință la temperaturi cuprinse între temperatura de fierbere a cloroformiatului de alchil și temperatura de fierbere a dialchilcarbonatului, iar fracțiunea ușoară de la distilare conținînd dialchilcarbonat și alcool se recirculă în proces.

Avantajele procedeului conform invenției sînt:

- necesită o instalație simplă;
- se poate aplica atît în flux continuu cît și discontinuu;
- prezintă pierderi reduse, datorită recirculării fracției ușoare;
- procedeul are aplicabilitate largă, atît la dialchilcarbonații inferiori, cît și la cei superiori;
- timp de reacție redus.

Dosar nr. 125804 Int. Cl.[4]: CO7C68/06
Data înregistrării: 11.12.86 Titular: Centrul de Cercetări,
Data publicării: 22.08.88 Rîmnicu-Vîlcea

VICTOR DAVID
PETRE MĂRCUȚĂ
GEORGE BAIULESCU

Surse și amestecuri gazoase etalon de oxid de carbon

C.Z.: 546.262–31

Sînt prezentate principalele procedee de obținere a oxidului de carbon, în conformitate cu literatura de specialitate: descompunerea acidului formic și reducerea electrochimică, directă sau indirectă, a CO_2 la CO. Autorii au realizat o instalație simplă de obținere a CO, bazată pe descompunerea formiatului de calciu. Sînt descrise trei procedee de obținere a unor amestecuri gazoase etalon statice de CO, stabilindu-se pentru fiecare caz formula de calcul al concentrației de CO din amestec. Pentru amestecuri gazoase dinamice de CO s-a folosit metoda simplei și dublei diluții. În încheiere, se analizează procedeul de prelevare a probelor de aer cu conținut de CO.

In a ccordance with the literature data, the main carbon oxide manufacturing methods are presented, namely: the formic acid decomposition and the direct or indirect electrochemical reduction of the CO_2 to CO. The authors have conceived a simple equipment of CO obtaining based on the decomposition of the calcium formiate. Three obtaining processes of CO static standard gaseous mixtures have been described, the calculation formula of the CO concentration in the mixture being established in each case. For the CO gaseous dynamic mixtures the simple and double dilution methods have been used. In the end, the sampling procedure for the CO containing air are analysed.

Представлены основные методы получения оксида углерода в соответствии с данными специальной литературы: разложение муравьиной кислоты и прямое или косвенное восстановление CO_2 до CO. Авторы создали простую установку для получения CO, основанную на разложении формиата кальция. Описаны три метода получения статических эталонных газовых смесей CO, причём для каждого случая установлена формула расчёта концентрации CO в смеси. Для динамических газовых смесей CO был использован метод простого и двойного разбавления. В заключение рассматривается способ отбора проб воздуха с содержанием CO.

Oxidul de carbon este cel mai abundent poluant al aerului, în straturile interioare ale atmosferei, emisiile sale antropogene depășind cantitativ suma emisiilor antropogene ale celorlalți poluanți [1]. Sursa majoră de producere a CO în activitatea omului o constituie combustia incompletă a combustibililor fosili [2]. Concentrația de fond a oxidului de carbon din aerul atmosferic se află în intervalul 0,12—0,15 p.p.m, deși mai persistă încă incertitudini dacă sînt diferențe semnificative între nivelele concentrațiilor de CO din emisferele nordică și sudică [1]. Concentrația oxidului de carbon din aerul urban se situează în intervalul 1—20 p.p.m. [3]. În Normele republicane de protecția muncii (1975) concentrația maximă admisă pentru CO este stabilită la valoarea de 45 p.p.m.; în U.R.S.S. aceasta este 17 p.p.m., iar în S.U.A. și R.F.G. — 50 p.p.m.

Problema toxicității sale a fost foarte studiată, principalul efect fiind dat de formarea carboxihemoglobinei, cu implicații grave asupra metabolismului uman [4, 5].

Pentru determinarea CO din aer există mai multe metode, ale căror parametri analitici sînt redați în tabelul 1. În vederea elaborării de metode de determinare a CO din aer sînt necesare o sursă și amestecuri etalon de CO.

În această lucrare se prezintă cîteva aspecte din literatura de specialitate, precum și observații și realizări ale autorilor în încercarea de obținere a unei surse și a unor amestecuri gazoase etalon de oxid de carbon.

1. Surse de oxid de carbon

În funcție de modul de obținere a amestecurilor-etalon de oxid de carbon se pot distinge două tipuri de surse de CO: continue și discontinue. Cu ajutorul primului tip de sursă se obțin amestecuri gazoase dinamice, iar cu cel de-al doilea se obțin amestecuri statice.

Principalul procedeu de obținere în laborator a CO îl constituie descompunerea acidului formic sau sărurilor sale de către H_2SO_4 concentrat, la temperaturi de 70—80°C [6]:

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Reacția poate fi catalizată și de unii oxizi metalici, de exemplu un amestec de oxizi de Zr, Ti, Al și Fe[7], randamentul reacției ajungînd la 99%. Metoda se pretează obținerii unor amestecuri-etalon statice de CO, cunoscînd cantitatea de CO rezultată funcție de cantitatea de HCOOH utilizată și randamentul reacției de descompunere.

Chim. VICTOR DAVID, Centrul de Protecție, Igiena și Ergonomia Muncii — București.
Dr. chim. PETRE MĂRCUȚA, Institutul de Meteorologie și Hidrologie — București.
Prof. dr. doc. GEORGE BAIULESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

PARAMETRII ANALITICI PENTRU UNELE METODE DE DETERMINARE A CO DIN AER

Metoda	Limita de detecție, p.p.m.	Interferenți
1. Spectrometria în vizibil	0,5	—
2. Spectrometria în infraroșu:		
— nedispersiv	0,1	CO_2, H_2O
— laser	0,005	CO_2, H_2O
3. Celule electrochimice	1	NO, C_nH_m
4. Detectori solizi (semiconductori, catalizatori etc)	1	H_2, C_nH_m, SO_2, H_2S etc.
5. Cromatografia de gaze	0,01	

În vederea obținerii unor amestecuri gazoase dinamice de CO se folosesc surse continue care, în general, se bazează pe o reacție electrochimică. Astfel, după unii autori [8], oxidul de carbon este produs prin electroliza unei suspensii de C într-o soluție de H_2SO_4 4M utilizînd electrozi de plumb. La catod se obține un amestec gazos cu compoziția 98% H_2; 0,5% CO_2; 1,5% CO, iar la anod un amestec gazos conținînd 88,7% CO; 0,7% CO_2; 4,8% CH_4; 5,8% H_2. Cele două amestecuri gazoase, de la catod și anod, se află în raportul volumetric de 4:1. Temperatura celulei de electroliză este păstrată constant la 25°C.

S-au realizat, pînă în prezent, mai multe procedee de reducere electrochimică a CO_2 la CO:

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$$

Potențialul-standard al acestei reacții este de —0,1 V, iar la un $pH = 7$ acesta devine —0,52 V. Experimental reducerea electrochimică a CO_2 are loc la —2 V. În reducerea electrochimică directă a CO_2 se utilizează electrozi metalici, în medii de reacție apoase sau neapoase [9, 10]. S-a realizat un procedeu de reducere catodică a CO_2 dintr-o soluție de $KHCO_3$, 0,5 M, saturată cu CO_2, utilizînd un catod din Au sau Ag, cu un randament de producere de 90%; raportul CO/H_2 este de aproximativ 9. Dacă reducerea se efectuează cu catod de Cu, atunci se obțin CH_4 și C_2H_2 în proporție de 20—70% [11].

În reducerea electrochimică indirectă a CO_2 se utilizează complecși metalici care sînt catalizatori redox-activi, facilitînd apropierea potențialelor experimentale de cel termodinamic. S-a stabilit că complecși ai paladiului bivalent, de tipul $[Pd(TRIFOS)L](BF_4)_2$, unde: $TRIFOS = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)CH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, L fiind CH_3CN; $P(C_2H_5)_3$; $P(C_6H_5)_3$; $P(OCH_3)_3$, sînt catalizatori redox-activi ai procesului de reducere electrochimică, propunîndu-se următorul mecanism de reacție [12]:

$$[Pd(TRIFOS)L]^{2+} + 2e^- \rightarrow [Pd(TRIFOS)\ L]$$

$$[Pd(TRIFOS)L] + H^+ \rightarrow [Pd(TRIFOS)H]^+ + L$$

$$[Pd(TRIFOS)H]^+ + CO_2 \rightarrow [Pd(TRIFOS)COOH]^+$$

$$[Pd(TRIFOS)COOH] + H^+ + L \rightarrow [Pd(TRIFOS)L]^{2+} + CO + H_2O$$

Procesul poate fi catalizat și de unii complecși carbonilici ai ruteniului, $[Ru\ (bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ și $[Ru(bpy)(CO)Cl]^+$ ($bpy = \alpha, \alpha'$-dipiridil), mecanismue reacției fiind similar celui de mai sus [13]. S-a observat că complecși ai cobaltului cu ftalocianine depuși pe electrozi de carbon, catalizează reducerea CO_2 la CO, cu o eficiență de 63—88% [14]. De asemenea, complecși tetraazomacrociclici ai Co^{2+} și Ni^{2+} sînt buni catalizatori redox-activi, obținîndu-se eficiențe pînă la 98% [15]. Utilizînd polimeri impregnați cu Pd depuși pe electrozi metalici sau semiconductori, s-au realizat procedee importante de obținere a CO [16, 17].

2. Partea experimentală

Autorii au realizat o instalație simplă de obținere a CO, bazată pe descompunerea acidului formic din sarea sa de calciu, de către H_2SO_4 concentrat ($d = 1,84$), la o temperatură constantă de 70°C. Soluția de $Ca(HCOO)_2$ 0,25 M este adusă în vasul de reacție cu ajutorul unei biurete automate (tip Radelkis). 1 ml de soluție stoc de $Ca(HCOO)_2$ 0,25 M duce la obținerea a $0,5.10^{-3}$ moli CO (14 mg sau 11,2 ml CO), care este preluat de un curent de aer și barbotat cu debit mic în vasul de reacție. În figura 1 este redată schema instalației de obținere a CO.

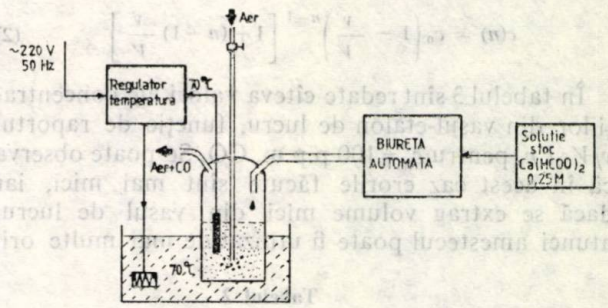


Fig. 1. Schema-bloc a sistemului de obținere a CO.

Prezența oxidului de carbon s-a pus în evidență utilizînd soluții apoase de $PdCl_2$, iar dozarea s-a efectuat utilizînd ca reactiv complexul dintre Pd(II) și *p*-nitrozodifenilamină, solubilizat într-un amestec apă—hexametiltriamida acidului fosforic (HMPA) [18, 19].

3. Amestecuri gazoase-etalon statice de CO

Amestecurile gazoase etalon statice de CO se obțin în vase de sticlă cu un anumit volum, în care se introduce o cantitate cunoscută de CO cu ajutorul unei microseringi (tip Hamilton). Pentru evitarea erorii legate de diferența de presiune se scoate în prealabil un volum de aer egal cu cel de CO introdus. Există metode spectrofotometrice în care soluția de reactiv se introduce într-un astfel de vas și se lasă un timp pentru reacție [20]. În cazul metodelor cromatografice, proba de aer cu CO se extrage din vasul de sticlă și se introduce în coloana de separare. În cadrul metodelor spectrofotometrice, amestecul-etalon de lucru de CO nu poate fi utilizat decît o singură dată. În cazul în care din amestecul-etalon de lucru se extrage un volum de probă, acesta poate fi utilizat de mai multe ori, de fiecare dată calculîndu-se concentrația remanentă de CO din vasul de sticlă.

Dacă se consideră că volumul vasului de lucru este de V litri şi se extrag de fiecare dată cîte v litri ($v<V$), apoi se introduce acelaşi volum v de aer fără CO, există următoarea relaţie care redă concentraţia de CO ,notată cu $c(n)$, după a n—a utilizare:

$$c(n) = c_0\left(1 - \frac{v}{V}\right)^n \quad (1)$$

c_0 fiind concentraţia iniţială de CO din vas.

În tabelul 2 sînt redate valori ale concentraţiilor de CO din vasul de lucru, după n utilizări, funcţie de cîteva rapoarte v/V, considerînd că iniţial $c_2 =$ 100 p.p.m. Rezultă că diluarea amestecului-etalon de CO are loc rapid, cu atît mai mult cu cît este mai mare volumul amestecului gazos de CO extras din vas.

Există posibilitatea utilizării a două vase înseriate de acelaşi volum V, primul fiind vasul de diluare, iar al doilea—vasul de lucru. Iniţial cele două vase conţin acelaşi amestec gazos, cu concentraţia c_0. La fiecare utilizare în vasul de diluare se introduc v litri aer, iar în vasul de lucru acelaşi volum de amestec gazos din vasul de diluare. În acest caz concentraţia de CO din vasul de lucru se stabileşte după următoarea relaţie:

$$c(n) = c_0\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{n-1}\left[1+(n-1)\frac{v}{V}\right] \quad (2)$$

În tabelul 3 sînt redate cîteva valori ale concentraţiilor din vasul-etalon de lucru, funcţie de raportul v/V şi n, pentru $c_0 = 100$ p.p.m. CO. Se poate observa că în acest caz erorile făcute sînt mai mici, iar dacă se extrag volume mici din vasul de lucru, atunci amestecul poate fi utilizat de mai multe ori.

Tabelul 2

VALORI ALE CONCENTRAŢIEI $c(n)$ DATE DE FORMULA (1) FUNCŢIE DE n ŞI DIVERSE RAPOARTE v/V ($c_0 = 100$ p.p.m.)

n	$v=\frac{1}{100}V$	$v=\frac{1}{50}V$	$v=\frac{1}{25}V$	$v=\frac{1}{10}V$
1	99,0	98,0	96,0	90,0
2	98,0	96,0	92,2	81,0
3	97,0	94,1	88,5	72,9
4	96,1	92,2	84,9	65,6
5	95,1	90,4	81,5	59,0
6	94,1	88,6	78,3	53,1
7	93,1	86,8	75,1	47,8
8	92,3	85,1	72,1	43,0
9	91,4	83,4	69,2	38,7
10	90,4	81,2	66,5	34,8

Metoda cea mai bună se bazează pe utilizarea a 3 vase înseriate, cînd concentraţia din vasul de lucru este redată prin relaţiile:

$$c(1) = c_0$$
$$c(2) = c_0$$
$$c(n>2) = c_0\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{n-2}\left[1+(n-2)\frac{v}{V}+\left(\frac{v}{V}\right)^2\sum_{j=1}^{n-2} j\right] \quad (3)$$

În tabelul 4 sînt redate valori ale concentraţiei din vasul de lucru redate de relaţiile (3).

Tabelul 3

VALORI ALE CONCENTRAŢIEI $c(n)$ DATE DE FORMULA (2) FUNCŢIE DE n ŞI DIVERSE RAPOARTE v/V ($c_0 = 100$ p.p.m.)

n	$v=\frac{1}{100}V$	$v=\frac{1}{50}V$	$v=\frac{1}{25}V$	$v=\frac{1}{10}V$
1	100	100	100	100
2	99,9	99,9	99,8	99,0
3	99,9	99,8	99,5	97,2
4	99,9	99,7	99,0	94,7
5	99,9	99,6	98,5	91,8
6	99,8	99,4	97,8	88,5
7	99,7	99,2	97,0	85,0
8	99,7	98,9	96,1	81,3
9	99,6	98,6	95,2	77,4
10	99,5	98,3	94,2	73,6

Aşadar, metoda de obţinere a amestecurilor gazoase statice de CO este o metodă simplă şi rapidă, care nu necesită aparatură costisitoare, iar erorile de obţinere sînt minime.

Tabelul 4

VALORI ALE CONCENTRAŢIEI $c(n)$ DATE DE FORMULA (3) FUNCŢIE DE n ŞI DIVERSE RAPOARTE v/V ($c_0 = 100$ p.p.m.).

n	$v=\frac{1}{100}V$	$v=\frac{1}{50}V$	$v=\frac{1}{25}V$	$v=\frac{1}{10}V$
1	100	100	100	100
2	100	100	100	100
3	99,9	99,9	99,9	99,9
4	99,9	99,9	99,9	99,6
5	99,9	99,9	99,9	99,1
6	99,9	99,9	99,8	98,4
7	99,9	99,9	99,8	97,4
8	99,9	99,9	99,6	96,2
9	99,9	99,9	99,5	94,7
10	99,9	99,9	99,3	92,7

4. Amestecuri gazoase-etalon dinamice de CO

Metoda cea mai simplă de obţinere a unor amestecuri-etalon dinamice de CO este simpla diluţie. În acest scop s-a utilizat ca sursă continuă o butelie de CO (calitate Merck). Schema instalaţiei utilizate este dată din figura 2 *a*.

Calculul concentraţiei de CO, cunoscînd D şi D' (l/min), se face folosind relaţiile:

$$c = 100\frac{D'}{D+D'} \text{ \% vol.} \quad (4)$$

$$c = \frac{D'}{D}10^6 \text{ (p.p.m. vol.)} \quad (5)$$

Dacă se presupune că omogenizarea este perfectă şi instantanee, calculul timpului necesar (τ) pentru realizarea unei concentraţii c în vasul de amestecare se face cu ajutorul relaţiei [5]:

$$\tau = 2{,}303\frac{V}{D+D'}\lg\frac{c_0}{c_0-c} \quad (6)$$

unde:

c_0 este concentraţia iniţială a sursei, % sau p.p.m.;

c — concentraţia finală % sau p.p.m.;

V — volumul vasului de amestecare.

În vederea obţinerii de amestecuri-etalon dinamice de CO, avînd concentraţii mici (1—100 p.p.m.) cea mai utilizată metodă este dubla diluţie, prezentată schematic în figura 2 *b*.

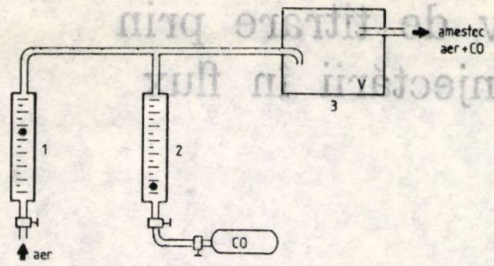


Fig. 2a:
1,2 debitmetre; 3 vas de amestec

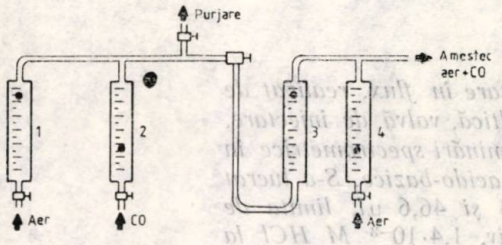


Fig. 2b:
1,2,3,4 — debitmetre

5. Prelevarea probelor

Prelevarea probelor este o parte importantă a chimiei analitice aplicată în domeniul toxicologiei industriale. Deoarece obținerea informației chimico-analitice privind concentrația de CO dintr-o atmosferă depinde de modul de prelevare a probei, o prelevare incorectă ar face ca analiza sa chimică ulterioară să devină fără valoare.

În prelevarea unei probe de aer sînt necesare trei acțiuni principale: recoltarea unui volum de aer; măsurarea volumului de aer recoltat; reținerea CO, care urmează a fi determinat.

Recoltarea probelor de aer în vederea reținerii CO se efectuează cu ajutorul pompelor aspiratoare (Radelkis-RPU, tip OH-602), la un debit mic: 0,5—1l/min. La concentrații mari de CO în aer, se pot recolta probe de aer în vase din sticlă calibrate. Există mai multe posibilități de reținere a CO din aer: în soluții absorbante (soluții amoniacale de Cu(I); soluții de Cu(I)+HMPA+H_2O[21] etc.), pe suprafețe solide (de exemplu, silicagel impregnat cu săruri de Pd și Mo[22]).

Keenan [23] a arătat că, în general, metodele de prelevare a probelor gazoase trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

— proba să fie pretabilă aplicării metodei de analiză în laborator;

— să asigure eficiența de reținere a substanței analizate în soluția absorbantă;

— să mențină eficiența de reținere la o viteză de aspirare a aerului care să permită recoltarea unei cantități suficiente de aer, într-un timp limitat, în scopul stingerii sensibilității metodei de analiză;

— să evite pe cît posibil mediile absorbante volatile, cu caracter corosiv sau toxic;

— numărul operațiilor tehnice în teren să fie minim.

Parametrii care condiționează prelevarea probelor sînt timpul de recoltare, numărul probelor, debitul de recoltare și locurile.

Timpul de recoltare determină cantitatea de aer, respectiv de CO luată în analiză. Cantitatea de CO recoltată este dependentă de sensibilitatea metodei de analiză, de concentrația sa din aerul contaminat și de valoarea concentrației maxime admise. Numărul probelor de aer recoltate depinde de scopul urmărit. Dacă, de exemplu, se urmărește obținerea de informații referitoare la concentrațiile de CO din mediul locurilor de muncă, se recomandă ca probele de aer să fie recoltate din cel puțin trei puncte diferite: 1) în apropierea muncitorilor și la înălțimea medie a omului; 2) în apropierea sursei de CO; 3) într-un punct oarecare al mediului de muncă.

Debitul de recoltare a unei probe de aer în atmosfere statice depinde de gradul de reținere a CO în soluția absorbantă. În cazul surselor de emisie a contaminanților (de exemplu: coșurile de emisie, eșapamentele automobilelor, etc) aceasta se face de cele mai multe ori la aceeași viteză cu cea de emisie a fluxului gazos, recoltarea numindu-se izocinetică. În general, pentru particule mai mici de 5—10 μm, recoltarea izocinetică nu este necesară.

6 Concluzii

Literatura de specialitate indică un număr mare de posibilități de obținere a oxidului de carbon, dintre care cele mai studiate sînt metodele bazate pe reducerea electrochimică, directă sau indirectă, a bioxidului de carbon. Autorii au ales o metodă simplă și comodă de obținere a CO, realizînd o instalație în care CO este obținut prin descompunerea formiatului de calciu de către H_2SO_4 concentrat. S-au obținut două tipuri de amestecuri gazoase-etalon de CO: statice și dinamice. Amestecurile-etalon statice s-au obținut în baloane de sticlă calibrate, aflate în serie cu alte două baloane de sticlă. Importante în elaborarea dreptei de etalonare a metodei analitice sînt amestecurile-etalon dinamice, utilizînd o sursă continuă de CO.

Bibliografie

1. MESZAROS, E., „Atmospheric Chemistry. Fundamental Aspects", Ackademiai Kiado, Budapesta, 1981, p. 41.
2. SEINFELD, J. H., „Air Pollution. Physical and Chemical Fundaments", McGraw Hill, New-York, 1975, p. 244.
3. * * * U. S. Environmental Agency Air Quality for Carbon Monoxide, AP-62, Washington DC, 1970, p. 6.
4. MORONESCU, M., „Oxicarbonismul Cronic în Patologia Internă", Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
5. JACOBS, M. B., „The Analytical Toxicity of Industrial Poisons", Interscience Publishers, New-York, 1967, p. 676.
6. NEGOIU, D., „Tratat de chimie anorganică", II, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 970.
7. YOKOYAMA, S., IMAI, I., IIDA, K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp., 61222917, 1986.
8. TITELMAN, L. I., LEVITSKAYA, N. A., TITELMAN, G. I., MAKRUSHINA, G. V., KORNAKOVA, G. A. și ZHIDKOV, M. A., Brevet U.R.S.S., 1110823, 1984.
9. RUSSEL, P. G., KOVAC, N., SPRINIVASAN, S. și STEINBERG, M., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1329.
10. HAYNES, L. V., și SAWIER, D., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 332.
11. HORI, Y., și SUZUKI, S., Kenkyu-Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai, **48**, 1986, p. 213.
12. DUBOIS, D. L. și MIEDENAR, A., J. Am. Chem. Soc., **109**, 1987, p. 113.
13. ISHIDA, H., TANAKA, K., și TANAKA, T., Organometallics, **6**, 1987, p. 181.
14. LIEBER, C. M. și LEWIS, N. S., J. Am. Chem. Soc., **106**, 1984, p. 5 033.
15. FISHER, B. și EISENBERG, R., J. Am. Chem. Soc., **102**, 1980, p. 7 361.
16. STADLER, C. J., CHAO, S., și WRIGHTON, M. S., J. Am. Chem. Soc., **106**, 1984, p. 3 673.
17. CHAO, S., STADLER, C. J., SUMMERS, D. P., și WRIGHTON, M. S., J. Am. Chem. Soc., **106**, 1984, p. 2 723.
18. DAVID, V. și BAIULESCU, G. E., Rev. Roumaine Chim., 33, 1988, p. 603.
19. DAVID, V., Anal. Lett., **19**, 1986, p. 1 199.
20. IOANID, N. I., „Toxicologie", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1965, p. 84.
21. BABCOCK-HITACHI, K. K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 219031, 5, 1980.
22. SHEPHERD, M., SCHUHMANN, N. și KILDAY, M., Anal. Chem., **27**, 1955, p. 380.
23. KEENAN, R. G., „The Industrial Environment. Its Evaluation and Control, Public Health Service Publ., 1958, p. 614.

Intrat în redacție: 30.XII.1988

ANDREI F. DĂNEŢ
AURELIAN GURGUŢĂ

Dispozitiv de titrare prin metoda injectării în flux

CZ: C.Z.:543.21

Se prezintă un dispozitiv de titrare, prin injectare în flux, realizat de autori. Acesta se compune din pompă peristaltică, valvă de injectare, cameră de amestecare şi celulă pentru determinări spectrometrice în flux. Dispozitivul a fost aplicat pentru titrări acido-bazice. S-a lucrat cu două volume ale probelor injectate de 16,8 *şi* 46,6 *µl, limita de detecţie a metodei fiind de* $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ *şi respectiv,* $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M HCl la un debit de reactiv* (10^{-3} *M KOH*) *de* 2 *ml/minut. Dispozitivul realizat permite efectuarea a 60—80 de titrări pe oră.*

A flow injection titration device created by the authors is presented. It consists of a peristaltic pump, an injection valve, a mixture chamber and a cell for spectrophotometric flow determinations. The device was used for acid-base titrations. Two volumes of the injected samples have been used (16.8 and 46.6 µ l), the detection limits of the method being $3.5 \cdot 10^{-3}$ *and* $1.4 \cdot 10^{-3}$ *M HCl respectively, at a reagent flow* (10^{-3} *M KOH*) *of 2 ml/min. The device allows about 60—80 trations/h.*

Описано устройство для титрования методом впрыскивания в поток, созданное авторами. Устройство состоит из перистальтического-насоса, вентиля для впрыскивания, смесительной камеры и ячейки для спектрометрических определений в потоке. Устройство применялось для кислотно-основных титрований. Работали с двумя объемами впрыскиваемых проб в 16,8 и 46,6 µл, причем предел чувствительности был равен $3{,}5.10^{-3}$ *и соответственно* $1{,}4.10^{-3}$ *M HCl при расходе реактива* (10^{-3} *M KOH*) *равном 2 мл/минуту. Созданное устройство позволяет проводить 60—80 титрований в час.*

Metoda de analiză prin injectare în flux (abreviat FIA, de la iniţialele denumirii în limba engleză) a fost introdusă de R u z i c k a şi H a n s e n [1, 2], care au contribuit totodată la cunoaşterea principiilor de funcţionare şi la aplicarea metodei în chimia analitică [3—7]. Analiza prin injectare în flux a cunoscut o largă dezvoltare şi a fost aplicată pentru o mare varietate de tipuri de determinări [8—14].

Metoda constă în injectarea probei de analizat într-un flux de reactiv, care are un debit constant şi controlat şi care o transportă spre sistemul de detecţie. În timpul transportului, are loc o dispersie a probei în fluxul de reactiv, cu care poate reacţiona. Dintre aspectele teoretice ale metodei, cel mai important este conceptul de dispersie controlată.

Un sistem FIA simplu se compune, în principal, dintr-o pompă peristaltică care asigură un debit constant şi mic de reactiv (de ordinul ml/min), un dispozitiv de injectare a probei, un detector cu celulă plasată în flux şi tuburi de legătură cu diametrul interior uniform şi mic (0,5—1 mm). Pentru efectuarea unei analize, în sistem se vehiculează cantităţi mici de probă şi de reactivi, de ordinul µl sau al zecilor de µl. În comparaţie cu procedeele obişnuite de analiză, în cazul metodei FIA nu este necesar ca o reacţie studiată să atingă echilibrul, iar produsul de reacţie nu trebuie să fie stabil prea mult timp, de exemplu un minut fiind suficient.

Principalii parametri în FIA sînt: viteza de pompare a soluţiilor, volumul de probă injectat, lungimea drumului parcurs de probă pînă la detector şi concentraţiile reactivului şi probei. În FIA, volumul de probă injectat se dispersează parabolic, asemănător curgerii laminare, amestecul dintre reactiv şi probă este incomplet, dar întrucît modul de amestecare pentru o serie de probe este perfect reproductibil şi rezultatele obţinute sînt reproductibile.

În lucrare se prezintă un dispozitiv de titrare prin metoda injectării în flux, realizat de autori, şi rezultatele obţinute cu acesta la efectuarea unor titrări acido-bazice. Pentru astfel de determinări, aparatura FIA trebuie să conţină şi o cameră de amestecare, plasată între valva de injectare şi detector. Camera de amestecare realizează un gradient de concentraţie a

Dr. chim. ANDREI F. DĂNEŢ şi chim. AURELIAN GURGUŢĂ. Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

probei injectate în fluxul de reactiv şi ea este necesară atunci cînd se urmăreşte lăţimea şi nu înălţimea picurilor înregistrate.

Partea experimentală

Reactivi şi aparate

S-au folosit:

— soluţie de hidroxid de potasiu cu concentraţia 10^{-3} M, în apă distilată, care conţine indicatorul albastru de bromtimol (de culoare albastră în mediu bazic şi galben în mediu acid);

— soluţii de acid clorhidric cu concentraţii cuprinse între 8.10^{-3} şi 5.10^{-1} M.

Reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică.

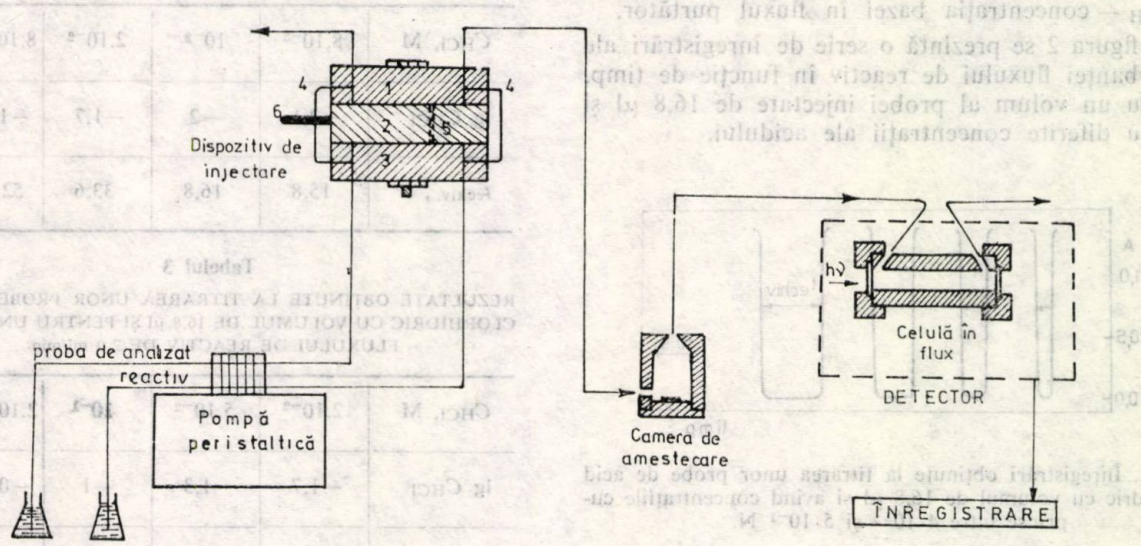


Fig. 1. Schema dispozitivului de titrare prin injectare în flux.

Dispozitivul de titrare prin injectare în flux (fig. 1) este constituit din:

a) pompă peristaltică de laborator, cu patru canale, fabricată la I.A.U.C. — Bucureşti, care permite obţinerea unor debite de lichid cuprinse între 1,5 şi sute de ml/min, în funcţie de diametrul tuburilor folosite;

b) sistemul de injectare, confecţionat din sticlă organică. După cum se vede din figura 1, acesta constă din trei discuri, cu diametrul de 50 mm şi grosimea de 10 mm. Discurile *1* şi *3* sînt fixe, iar discul *2*, prins între celelalte două cu un şurub, este mobil, putîndu-se roti în jurul acestuia. Discul din mijloc (rotorul) are trei orificii cu diametre diferite, plasate la aceeaşi distanţă faţă de axul central. Volumele acestor orificii au fost calculate cunoscîndu-se înălţimea şi diametrul fiecăruia şi au valorile: 16,8, 29,8 şi 46,6 μl. Prin rotirea discului *2* cu ajutorul unei tije metalice *6*, fixată pe acesta, un anumit orificiu poate fi adus pe direcţia fluxului, putîndu-se astfel executa operaţia de alimentare cu probă şi, respectiv, de injectare a probei în fluxul de reactiv;

c) camera de amestecare, cu un volum calculat de 0,63 ml, este confecţionată din polietilenă şi conţine în interior un mic magnet protejat într-un tub de sticlă. La efectuarea unei determinări, magnetul, care este pus în mişcare de un agitator magnetic, agită soluţia, permiţînd formarea unui gradient de concentraţie exponenţial al probei în fluxul de reactiv;

d) celulă pentru determinări spectrometrice în flux, construită din polietilenă, cu lungimea de 30 mm şi diametrul de 3 mm. Volumul ei este de aproximativ 200 μl. La capete este prevăzută cu fereastre de sticlă;

e) spectrometru Specord UV VIS, Carl Zeiss Jena, la care a fost adaptată celula pentru determinări spectrometrice.

Toate tuburile de legătură folosite au un diametru interior de 1 mm.

Modul de lucru

Aşa cum se poate observa din figura 1, circulaţia soluţiei de probă (HCl) şi de reactiv (KOH) este asigurată de pompa peristaltică şi se face de jos în sus pentru o eliminare mai uşoară a bulelor de aer din circuit. Atît proba, cît şi reactivul au posibilitatea de a ocoli rotorul (*2*) printr-un tub lateral subţire (*4*), atunci cînd orificiul (*5*) nu se află pe direcţia fluxului. Lungimea tubului de ocolire a fost astfel calculată încît să nu existe practic transport de lichid prin acesta în timpul injectării [7]. Pentru umplerea orificiului (5) cu soluţie de acid clorhidric, acesta se aduce pe direcţia fluxului.

Acest volum de probă poate fi „injectat" în fluxul de reactiv (soluţie de hidroxid de sodiu) prin rotirea piesei (*2*) spre poziţia de injectare. Schimbările de culoare ale indicatorului au fost înregistrate măsurîndu-se absorbanţa fluxului de reactiv la 620 nm în funcţie de timp.

Rezultate şi discuţii

La injectarea unei probe de acid suficient de concentrate în fluxul de bază, în camera de amestecare indicatorul va suferi o schimbare de culoare de la albastru la galben. Prin introducerea continuă a

fluxului de bază, proba de acid va fi continuu neutralizată și diluată, iar cînd concentrația sa va scădea la valoarea concentrației bazei, indicatorul va vira din nou, de la galben la albastru. Virajul indicatorul va indica punctul de echivalență, iar timpul scurs între cele două schimbări de culoare ale indicatorului, $t_{echiv.}$ va constitui o măsură a concentrației acidului. Pentru valoarea lui $t_{echiv.}$ s-a dedus expresia [7]:

$$t_{echiv.} = \frac{V}{v} \ln 10 \lg C_0 - \frac{V}{v} \ln 10 \lg C_{NaOH} \quad (1)$$

unde:

C_0 este concentrația acidului la timpul $t=0$ (momentul în care întreaga probă injectată este situată în camera de amestecare); v — debitul de reactiv, ml/min; V — volumul camerei de amestecare, ml; C_{NaOH} — concentrația bazei în fluxul purtător.

În figura 2 se prezintă o serie de înregistrări ale absorbanței fluxului de reactiv în funcție de timp, pentru un volum al probei injectate de 16,8 µl și pentru diferite concentrații ale acidului.

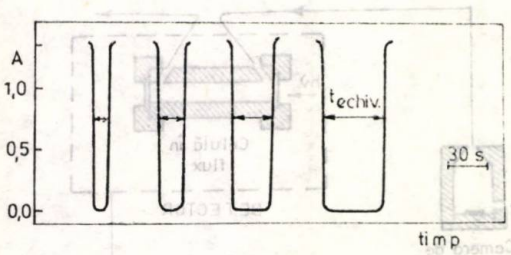


Fig. 2. Înregistrări obținute la titrarea unor probe de acid clorhidric cu volumul de 16,8 µl și avînd concentrațiile cuprinse între $4 \cdot 10^{-2}$ și $5 \cdot 10^{-1}$ N.

Concentrația inițială a probei injectate C_{HCl} poate fi calculată pe baza relației:

$$C_0 = \frac{S_v C_{HCl}}{V} \quad (2)$$

unde S_v este volumul de probă injectată. Înlocuind pe C_0 din ecuația (2) în ecuația (1) se obține:

$$t_{echiv.} = \frac{V}{v} \ln 10 \lg C_{HCl} - \frac{V}{v} \ln 10 \lg C_{NaOH} + \frac{V}{v} \ln 10 \ln \frac{S_v}{V} \quad (3)$$

Din ecuația (3) rezultă că reprezentînd $t_{echiv.}$ în funcție de $\lg C_{HCl}$ se obține o dreaptă a cărei pantă este $2{,}303 \frac{V}{v}$. Cunoscînd debitul de reactiv, v, din valoarea pantei se poate calcula volumul camerei de amestecare, V.

Aspectele teoretice ale metodei de titrare prin injectare în flux, expuse prin ecuațiile (1)—(3), au fost verificate cu dispozitivul de titrare, prin injectare în flux, realizat. S-a lucrat cu două volume ale probelor injectate (16,8 și 46,6 µl) și pentru două debite ale fluxului de reactiv (2,8 și 2 ml/min). Datele obținute sînt prezentate în tabelele 1—3.

Tabelul 1

REZULTATE OBȚINUTE LA TITRAREA UNOR PROBE DE ACID CLORHIDRIC CU VOLUMUL DE 16,8 µl ȘI PENTRU UN DEBIT AL FLUXULUI DE REACTIV DE 2,8 ml/min

C_{HCl}, M	4.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}	5.10^{-1}
lg C_{HCl}	−1,4	−1,3	−1	−0,70	−0,30
$t_{echiv.}$, s	15,0	22,5	30,0	32,5	51,0

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE LA TITRAREA UNOR PROBE DE ACID CLORHIDRIC CU VOLUMUL DE 46,6 µl ȘI PENTRU UN DEBIT AL FLUXULUI DE REACTIV DE 2,0 ml/min

C_{HCl}, M	$8{,}10^{-3}$	10^{-2}	2.10^{-2}	8.10^{-2}	10^{-1}
lg C_{HCl}	−2,1	−2	−1,7	−1,1	−1
$t_{echiv.}$, s	15,8	16,8	33,6	52,8	53,2

Tabelul 3

REZULTATE OBȚINUTE LA TITRAREA UNOR PROBE DE ACID CLORHIDRIC CU VOLUMUL DE 16,8 µl ȘI PENTRU UN DEBIT AL FLUXULUI DE REACTIV DE 2,0 ml/min

C_{HCl}, M	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}	4.10^{-1}
lg C_{HCl}	−1,7	−1,3	−1	−0,7	−0,4
$t_{echiv.}$, s	17,0	31,8	41,6	53,0	61,6

Din reprezentarea grafică a $t_{echiv.}$ în funcție de lg C_{HCl} (tabelul 1), s-a obținut o dreaptă (fig. 3), din a cărei pantă s-a calculat valoarea V. Prin extra-

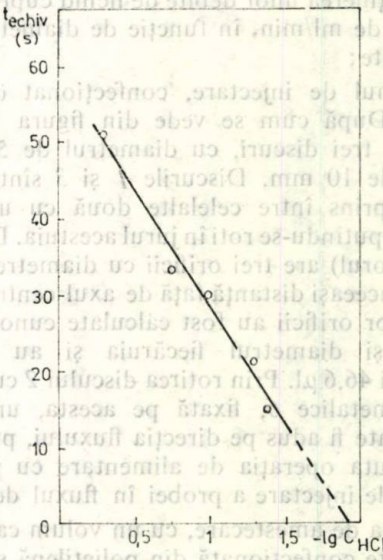


Fig. 3. Reprezentarea grafică a $t_{echiv.}$ în funcție de $\lg C_{HCl}$ pentru un volum al probei injectate de 16,8 µl.

polarea dreptei la $t_{echiv.} = 0$, s-a determinat limita de detecţie a metodei, pentru aceste condiţii de lucru şi care este de $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ M.

Din reprezentarea grafică a datelor din tabelele 2 şi 3 (prezentate în fig. 4) s-au obţinut drepte cu aceeaşi pantă de $2{,}303 \frac{V}{v}$. Aceasta confirmă buna funcţionare a sistemului şi validitatea ecuaţiilor

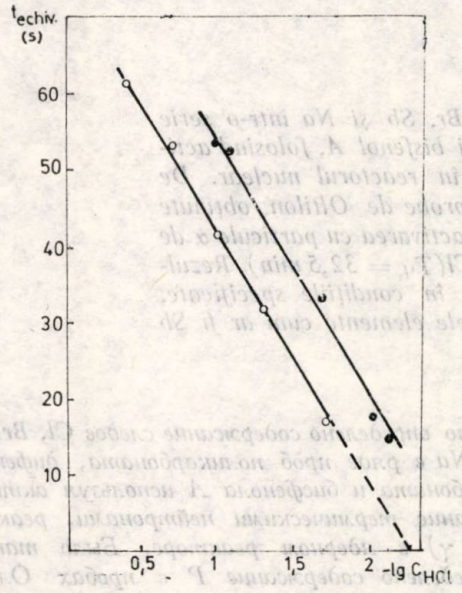


Fig. 4. Reprezentarea grafică a $t_{echiv.}$ în funcţie de $\lg C_{HCl}$ pentru un volum al probei injectate de 16,8 µl (○) şi de 46,6 µl (●).

(1)—(3). Extrapolînd la $t = 0$, s-au determinat şi limitele de detecţie ale metodei, pentru un debit de 2 ml/min.

Pentru $S_v = 46{,}6$ µl, $C_{HCl} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$M

Pentru $S_v = 16{,}8$ µl, $C_{HCl} = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ M

Volumul mediu al camerei de amestecare calculat din pantele dreptelor este de 0,63 ml.

Concluzii

Analiza prin injectare în flux este o tehnică simplă, ieftină şi uşor de aplicat în laboratoarele clinice, de control al unor procese industriale, agrochimice sau al poluării mediului.

Titrările prin metoda FIA se caracterizează printr-o mai mare rapiditate şi printr-un consum mult mai redus de probă şi reactivi, comparativ cu titrările convenţionale. Sînt eliminate unele operaţii suplimentare ale titrărilor obişnuite: umplerea biuretei, executarea titrării, pregătirea ustensilelor etc. De asemenea, se poate lucra în condiţii mult mai sigure cu reactivi toxici sau instabili, deoarece dispozitivele de analiză prin metoda FIA sînt sisteme închise. Prin metoda FIA se pot executa în mod obişnuit 60—80 de titrări pe oră şi aparatura poate fi uşor automatizată.

Bibliografie

1. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Analyt. Chim. Acta, **78**, 1975, p. 145.
2. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Brevet S.U.A. nr. 4022575.
3. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Analyt. Chim. Acta, **99**, 1978, p. 37.
4. BETTERIDGE, D., Analyt. Chem., **50**, 1978, p. 832 A.
5. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Analyt. Chim. Acta, **179**, 1986, p. 1.
6. Idem, ibid., **114**, 1980, p. 219.
7. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Flow Injection Analysis, Wiley, New York, 1981.
8. TYSON, J. F., Analyst., **110**, 1985, p. 419.
9. BETTERIDGE, D., SLY, T. J. şi WADE, A. P., Analyt. Chem., **58**, 1986, p. 2 258.
10. KAPANAN, A. F. şi MAGNO, M. C., Analyt. Chem., **58**, 1986, p. 509.
11. TOEI, J. şi BABA, N., Analyt. Chem., **58**, 1986, p. 2 348.
12. ERICKSON, B. C., KOWALSKI, B. R. şi RUZICKA, J., Analyt. Chem., **59**, 1987, p. 1 246.
13. WOODS, B. A., RUZICKA, J. şi CHRISTIAN, G. D., Analyt. Chem., **59**, 1987, p. 2 767.

Intrat în redacţie: 28.XI.1988

brevete

PROCEDEU DE PURIFICARE A CLORURII DE TIONIL

Brevet R.S.R. nr. 96881

Invenţia se referă la un procedeu eficient de purificare prin distilare a clorurii de tionil brute, care conţine mono- şi diclorură de sulf, clorură de sulfuril, bioxid de sulf şi clor, în prezenţă de sulf şi compuşi de aluminiu. După distilare se obţine un produs purificat ce conţine 98,5—99,5% clorură de tionil.

Conform procedeului descris, în blazul coloanei de distilare se introduce sulf în proporţie de 5—15% gr. faţă de clorura de tionil brută şi se trec vaporii rezultaţi de clorură de tionil, impurificată cu clorură de sulfuril, peste un strat de catalizator constituit din 1—10%, de preferinţă 2—5% $AlCl_3$ şi în rest sulf; catalizatorul este plasat în partea superioară a coloanei de distilare, pentru descompunerea şi respectiv eliminarea din amestecul gazos a clorurii de sulfuril.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
— este un procedeu eficient de purificare a clorurii de tionil brute;
— este un procedeu economic, în care fracţia de vîrf şi produsul de blaz se recirculă în procesul de obţinerea clorurii de tionil.

Dosar nr. 127387
Data înregistrării: 12.03.87
Data publicării: 16.05.89
Int.Cl.[4]: C01B17/45
Titular: Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU DE OBŢINERE A 3-(1-NAFTIL)-2-TETRAHIDROFURFURILPROPIONATULUI DE 2-(DIETILAMINO)-ETIL

Brevet R.S.R. nr. 96854

Procedeul conform invenţiei se realizează prin încălzirea acidului 3-(1-naftil)-2-tetrahidrofurfurilpropionic cu 2-dietilaminoetanolul, în raport stoichiometric la temperatura de 140—145°C, timp de 11 h cu acid clorhidric drept catalizator, în prezenţă de toluen ca agent de distilare azeotropă a apei, luat în proporţie mică, circa 0,6 g toluen/1 g acid (3-(1-naftil)-2-tetrahidrofurfuril-propionic. Masa de reacţie se tratează cu acid clorhidric diluat, iar după îndepărtarea stratului toluenic conţinînd acidul 3-(1-naftil)-2-tetrahidrofurfuril propionic nereacţionat (refolosibil ca atare), soluţia apoasă acidă se alcalinizează cu soluţia de amoniac.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:
— se obţine un produs de calitate superioară, cu randament mare;
— se foloseşte o tehnologie simplă de lucru, care evită fracţionarea la vid înaintat a produsului de reacţie;
— acidul nereacţionat se poate recupera şi recircula.

Dosar nr. 127718
Data înregistrării: 04.04.87
Data publicării: 17.04.89
Int.Cl.[4]: C07D307/10
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti

GRIGORIE VĂLULESCU
LUCIANA GAVRILĂ
SERGIU PĂTRAŞCU
CORNEL CRĂCIUNESCU
OLIMPIU CONSTANTINESCU
RODICA GEORGESCU
MARIA CONSTANTINESCU
BOGDAN CONSTANTINESCU
DAN PLOŞTINARU

Determinarea unor elemente în urme în policarbonat folosind metode de analiză prin activare

C.Z.: 543.53:678.673

S-au determinat conţinuturi în urme de Cl, Br, Sb şi Na într-o serie de probe de policarbonat, difenil carbonat şi bisfenol A, folosind activarea cu neutroni termici, reacţia (n, γ), în reactorul nuclear. De asemenea s-a determinat conţinutul în P în probe de Oltilon, obţinute cu stabilizatori pe bază de fosfor, folosind activarea cu particule α de 27 MeV la ciclotron, prin reacţia $^{31}P(\alpha, n)\,^{34m}Cl(T_{1/2} = 32{,}5$ min). Rezultatele obţinute au arătat că se pot atinge, în condiţiile specificate, sensibilităţi de ordinul p.p.m., iar pentru unele elemente cum ar fi Sb şi Br de ordinul zecilor de p.p.b.

The traces of Cl, Br, Sb and Na in a series of polycarbonates, carbonate diphenyl and bisphenol A samples, have been determined using the activation with thermal neutrons, the (n, γ) reaction, in the nuclear reactor. The P amounts in Oltilon samples obtained with phosphorus containing stabilizers, has been determined by the activation with α particles of 27 MeV at the cyclotron, by the $^{31}P(\alpha, n)\,^{34m}Cl(T_{1/2} = 32.5$ min) reaction. The results have shown that, under the above given conditions, sensitivities of the ppm order may be achieved. For certain elements as for instance the Sb and the Br, the sensitivities are of the tens of ppb order.

Было определено содержание следов Cl, Br, Sb и Na в ряде проб поликарбоната, дифенилкарбоната и бисфенола А используя активирование термическими нейтронами, реакция (n, γ) в ядерном реакторе. Было также определено содержание P в пробах Олтилона, полученных со стабилизаторами на основе фосфора, с использованием активирования частицами α в 27 MeV на циклотроне, путём реакции $^{31}P(\alpha, n)\,^{34m}Cl(T_{1/2} = 32{,}5$ мин) Полученные результаты показывают, что в указанных условиях можно достичь чувствительности порядка миллионных долей, а для некоторых элементов, как например Sb и Br порядка десятков биллионных долей.

În sinteza policarbonaţilor, pentru aprecierea calităţii polimerilor este utilă cunoaşterea nivelului de impurităţi, atît în produsul final, cît şi în produsele iniţiale şi intermediare.

Determinarea conţinutului de impurităţi poate duce la îmbunătăţirea calităţii polimerului, prin modelarea condiţiilor de obţinere a acestuia, în sensul reducerii corespunzătoare a conţinutului de impurităţi.

În ultimul timp pentru determinarea unor elemente în cantităţi foarte mici, s-au folosit cu deosebită eficienţă metodele de analiză prin activare [1—7]. În această lucrare, a fost studiată posibilitatea folosirii metodelor de analiză prin activare — analiza prin activare cu neutroni termici şi cu protoni acceleraţi în ciclotron — la determinarea unor cantităţi foarte mici de elemente, cum ar fi: Cl, Br, Sb, Na şi P în policarbonat, difenilcarbonat şi bisfenol A.

Partea experimentală

Pentru determinarea conţinutului de Cl, Br, Sb şi Na s-a folosit analiza prin activare cu neutroni termici. Astfel, probe de ordinul a 0,05—0,10 g, ambalate în punguţe de polietilenă, cît şi etaloanele preparate cu cantităţi cunoscute din elementele respective au fost iradiate în reactorul VVR-S *al IFIN — Bucureşti*, cu un flux de 10^{12} n/cm².s, timpi diferiţi, variind între cîteva minute şi cîteva ore, în funcţie de scopul urmărit. Transportul probelor în/şi din zona activă s-a făcut cu ajutorul unei poşte pneumatice. Spectrele gama ale probelor iradiate au fost înregistrate folosind un detector Ge(Li) (volumul activ 70 cm³, rezoluţia energetică 3,1 keV la 1332 keV) cuplat cu un analizor cu 4 096 canale (tip NTA-1024). Probele şi etaloanele au fost măsurate în condiţii geometrice identice.

* Lucrare prezentată la cel de-al III-lea Congres Naţional de Chimie, sept. 1988, Bucureşti.

Chim. GRIGORIE VĂLULESCU, chim. LUCIANA GAVRILĂ, ing. SERGIU PĂTRAŞCU şi ing. CORNEL CRĂCIUNESCU, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice.
Dr. chim. OLIMPIU CONSTANTINESCU, fiz. RODICA GEORGESCU, dr. chim. MARIA CONSTANTINESCU, dr. fiz. BOGDAN CONSTANTINESCU şi dr. fiz. DAN PLOŞTINARU, Institutul de Fizică şi Inginerie Nucleară — Bucureşti.

Spectrele gama au fost inregistrate perioade de timp diferite, după diferiţi timpi de răcire, potrivit unui program stabilit în funcţie de timpul de viaţă a izotopilor ce urmau să fie detectaţi şi măsuraţi.

Pentru determinarea conţinuturilor de P în probe de OLTILON obţinute cu stabilizatori pe bază de P, s-a folosit activarea cu particule alfa accelerate la ciclotronul IFIN—Bucureşti prin reacţia (α, n).

Probele şi etaloanele au fost iradiate în capsule cilindrice cu pereţii laterali din Al ($\Phi = 25$ mm şi $l = 22$ mm), la capete fiind acoperite cu foiţe subţiri de polietilenă, timpi de ordinul zecilor de minute, folosind intensităţi de fascicule de $I = 100$—200 nA pe ţintă. După iradiere şi răcire corespunzătoare, probele şi etaloanele au fost măsurate folosind un detector Ge(Li) cuplat cu un analizor multicanal de tip Canberra.

Rezultate şi discuţii

Determinări de Cl. S-a folosit activarea clorului conform reacţiei nucleare:

$$^{37}Cl(n, \gamma)^{38}Cl$$

măsurîndu-se activitatea $^{38}Cl(T_{1/2} = 37{,}1$ min), $t_{iradiere} = 30$—45 min, $t_{răcire} = 30$ min, $t_{măsură} = 1\,000$ s.

Etaloanele au fost preparate prin pipetarea pe hîrtie cromatografică Whatman a unor soluţii alcoolice sau apoase de $SrCl_2$ cu concentraţii bine cunoscute. Întrucît şi hîrtia cromatografică are un conţinut mic de clor, au fost puse la iradiere şi probe ce constau numai din hîrtie de aceleaşi dimensiuni cu etabloanele şi au fost făcute corecţiile de rigoare.

Măsurătorile au fost efectuate lucrîndu-se pe cele două linii din spectrul gama al Cl corespunzătoare energiilor de 1 642 şi 2 167 keV.

Rezultatele înregistrate la un număr considerabil de probe de policarbonat obţinute în diferite condiţii, cît şi de prepolimer, difenilcarbonat şi bisfenol A, au pus în evidenţă conţinutul de Cl variind de la cîteva zecimi de p.p.m. — cum s-a înregistrat la probele de bisfenol A — la cîteva sute de p.p.m., ca în cazul unor probe de difenicarbonat. În tabelul 1 se dau spre exemplificare rezultatele obţinute la cîteva din probleme analizate.

Determinări de Br. S-a măsurat activitatea $^{82}Br(T_{1/2} = 36{,}5$ h) format din reacţia nucleară:

$$^{81}Br\ (n, \gamma)\ ^{82}Br$$

$t_{iradiere} = 2$ h, $t_{răcire} = 30$ h, $t_{măsură} = 500$ s.

Etaloanele au fost preparate prin pipetarea unor soluţii apoase de NH_4Br de concentraţii cunoscute pe hîrtie cromatografică Whatman. Pentru măsurarea activităţii s-a lucrat pe liniile corespunzătoare energiilor de 554,777 şi 619 keV din spectrul gama al Br.

În probele de policarbonat, difenilcarbonat şi bisfenol A analizate s-au pus în evidenţă conţinuturi de Br cuprinse între p.p.m. şi p.p.b., cele mai mici înregistrîndu-se în cazul probelor de bisfenol A.

În tabelul 1 se dau spre exemplificare rezultatele înregistrate la cîteva probe.

Determinări de Sb. Conţinuturile de Sb au fost determinate prin activare cu neutroni termici conform reacţiilor nucleare:

$^{121}Sb(n, \gamma)^{122}$ Sb ($T_{1/2} = 2{,}70$ zile)

$^{123}Sb(n, \gamma)^{124}$ Sb ($T_{1/2} = 60{,}3$ zile)

Întrucît probele de difenilcarbonat nu rezistă la iradieri de lungă durată şi la fluxuri înalte de neutroni (topindu-se datorită temperaturii locale create prin iradiere), s-a făcut o serie de iradieri timp de 2 h la un flux de 10^{12} n/cm^2 s. Ca etaloane s-au folosit amestecuri intime de pulbere a unor cantităţi bine determinate de Sb_2O_3 cu polietilenă, a cărei puritate a fost verificată în prealabil. Măsurătorile au fost făcute pe liniile corespunzătoare energiilor de 564 şi 693 keV din spectrul gama al ^{122}Sb şi de 603 şi 1 691 keV din spectrul gama al ^{124}Sb. La un număr considerabil de probe obţinute în diferite condiţii, s-au pus în evidenţă conţinuturi de Sb de ordinul sutimilor de p.p.m. şi al p.p.b., numai în cîteva cazuri înregistrîndu-se conţinuturi mai mari, de ordinul p.p.m. şi al zecilor de p.p.m.

Determinări de Na. S-a măsurat activitatea $^{24}Na(T_{1/2} = 15{,}13$ h) format în reacţia:

$$^{23}Na\ (n, \gamma)\ ^{24}Na$$

$t_{iradiere} = 2$—3 h, $t_{răcire} = 12$ h, $t_{măsură} = 500$ s.

Etaloanele au fost preparate prin amestecul intim al unor cantităţi bine determinate de $NaHCO_3$ cu polietilenă, a cărei puritate a fost verificată în prealabil. Măsurătorile de activitate s-au făcut pe liniile corespunzătoare energiilor de 1 369 şi 2 754 keV. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă conţinuturi de Na cuprinse între 0,2 şi cîteva p.p.m. (tabelul 1).

Tabelul 1

Proba	Cl, p.p.m.	Conţinutul de Br, p.p.m.	Conţinutul de Sb, p.p.m.	Conţinutul de Na, p.p.m.
DFC-7412	143,34±2,25	1,51±0,03	4,27±0,23	0,84±0,04
DFC-4294	53,63±0,68	2,06±0,04	$(2{,}13 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-2}$	2,81±0,04
DFC-1	12,24±0,80	0,89±0,03	$(7{,}13 \pm 4{,}2) \cdot 10^{-3}$	
DFC-2	13,11±0,92	1,84±0,08	$(1{,}38 \pm 0{,}61) \cdot 10^{-2}$	
OLTILON 156	7,08±0,34	0,33±0,046	$(6{,}14 \pm 0{,}49) \cdot 10^{-3}$	0,284±0,012
OLTILON 160	9,64±0,08	0,319±0,013	$(4{,}26 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-3}$	0,312±0,006
OLTILON 161	7,02±0,50	0,278±0,023	$(3{,}29 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-3}$	0,221±0,003
BFA	0,44±0,14	$(4{,}72 \pm 3{,}3) \cdot 10^{-3}$	$(1{,}24 \pm 0{,}33) \cdot 10^{-3}$	0,215±0,007

Determinări de P. Conținuturile mici de P din probele de OLTILON obținute cu stabilizatori pe bază de fosfor au fost determinate prin măsurarea activității ^{34m}Cl($T_{1/2}$ = 32,5 min) format prin iradiere la ciclotron cu particule alfa de 27 MeV, conform reacției:

$$^{31}_{15}P\ (\alpha, n)\ ^{34m}_{17}Cl \qquad E_{prag} = 5{,}2\ MeV$$

$t_{iradiere}$ = 20—40 min. $t_{răcire}$ = 20 min. $t_{măsură}$ = = 1000—2000 s.

Ca etaloane au fost folosite amestecuri intime ale unor cantități bine determinate de trifenilfosfină ($C_{18}H_{15}P$), cu polietilenă, a cărei puritate a fost verificată în prealabil. Măsurătorile de activitate au fost făcute pe linia corespunzătoare energiei de 2 120 keV din spectrul gama al ^{34m}Cl, celelalte linii fiind mai mult afectate de fondul de activare al matricei. Astfel, din elementele ușoare (C, H, N) din matrice apare deosebit de jenantă linia corespunzătoare energiei de 511 keV, care în măsurători a fost atenuată parțial cu ajutorul unor absorbanți de Pb. În tabelul 2 se dau spre exemplificare rezultatele obținute în cazul unor probe de OLTILON și, pentru comparație, în cazul unor probe de Makrolon.

Tabelul 2

Proba	Conținutul de P, (p.p.m.)
OLTILON 156	43,83±1,31
OLTILON 160	39,77±1,19
OLTILON 161/I	47,0±1,4
MAKROLON 2405	21,24±1,06
MAKROLON 2807	15,82±0,79
BFA	<5

Concluzii

Analiza prin activare cu neutroni termici poate fi utilizată cu eficiență la determinarea unor elemente ca urme, ca: Cl, Br, Sb, Na, iar activarea cu particule alfa accelerate, la determinarea P în policarbonat și bisfenol A.

Rezultatele obținute au arătat că se pot atinge în condițiile specificate sensibilități de ordinul zecimilor de p.p.m. (cum ar fi de exemplu pentru Na) sau al p.p.b. (de exemplu Sb și Br).

Bibliografie

1. SORANTIN, H. și PATEK, P., Report SGAE-CH-9, 1964.
2. CEPEL, L. V., și DEMAROV, F. V. DAN, 158, nr. 3, 1964, p. 682.
3. SANSONI, B. și IYENGAR, G. V., Report KFA, 13, Jülich, 1978.
4. SANSONI, B. și IYENGAR, G. V., Technical Report Series, nr. 197, IAEA, Viena, 1980, p. 62.
5. KUČERA, J. și KNOBLOCH, V., Radiochem. Radioanal. Letters, 54, 1982, p. 197.
6. KUČERA, J. și SOUKAL, L., J. Radioanal. Chemistry, 80, nr. 1—2, 1983, p. 121.
7. CONSTANTINESCU, O., GEORGESCU, R., CONSTANTINESCU, M., VĂLULESCU, G., GAVRILĂ, L., PATRAȘCU, S., CRĂCIUNESCU, C., ROIBU, C., JITARU, D. și GĂUJAN, C., Comunicare prezentată la a XIII-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea, Călimănești, 1987.

Intrat în redacție: 27.X.1988

brevete

CERNEALĂ PENTRU MARCAREA PIESELOR METALICE

Brevet R.S.R. nr. 96731

Cerneala conform invenției este constituită din 20—30 părți nitroceluloză pigmentată, cu conținut de 5—12% plastifiant, 15—60% pigment, 20—30 părți alcooli inferiori aleși dintre alcool etilic, propilic, izobutilic, izopropilic sau amestecul lor, părțile fiind exprimate în greutate.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— o bună rezistență la frecare și manipulare;

— o inscripționare intensă, clară și ușor de citit;

Dosar nr. 126003
Data înregistrării: 22.12.1986
Data publicării: 21.03.1989
Int.Cl.[4]: CO9D11/00
Titular: Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorosive, Lacuri și Vopsele.

PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORHIDRATULUI ACIDULUI 6-AMINOHEXANOIC

Brevet R.S.R. nr. 96549

Invenția se referă la un procedeu de obținere a clorhidratului acidului 6-aminohexanoic, intermediar pentru sinteza de medicamente prin hidroliza ε-caprolactamei, în soluție apoasă de HCl.

Conform procedeului descris, hidroliza se efectuează la raporturi molare ε—caprolactamă HCl de 1:1,05—1,5, la o concentrație de ε — caprolactamă de 10—15%, la temperatură între 90—105°C, timp de 2—6 h iar produsul se izolează prin distilarea azeotropă a apei cu benzen sau toluen, urmată de filtrare și uscare.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul realizării unor conversii și randamente aproape cantitative în clorhidrat de acid 6-aminohexanoic, produs stabil de bună puritate, printr-o tehnologie ușor accesibilă industrial.

Dosar nr. 96549
Data înregistrării: 29.12.1986
Data publicării: 15.03.1989
Int.Cl.[4]: C07C99/06; C07C101/04
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente, București.

LEONARD BADEA

Cibernetica proiectării tehnologice

CZ: 621.391

Se prezintă un sistem al elaborării proiectului tehnologic. Sistemul este format din patru subsisteme interdependente reprezentînd principalele activităţi de proiectare şi fluxurile respective de informaţii. Este descris un model matematic al optimizării funcţionării sistemului bazat pe criteriul minimizării costurilor proiectării.

A cybernetic system of the process design development is presented. The system consists of four interdependent subsystems representing the main design activities and the respective information streams. A mathematical model for the optimization of the system operation, based on the minimization of the design costs criterion is described.

Представлена система разработки технологического проекта. Систему составляют четыре взаимозависимые подсистемы, представляющие основные виды проектных работ и соответствующие потоки информации. Описана математическая модель оптимизации функционирования системы, основанная на критерии сведения к минимуму стоимости проектирования.

Proiectarea tehnologică este o activitate complexă implicînd activităţi diferite care sînt interdependente.

Elaborarea unui proiect tehnologic poate fi considerată un sistem cibernetic deoarece îndeplineşte condiţiile necesare, şi anume: (1) sistemul este constituit din mai multe subsisteme interdependente, (2) interdependenţa subsistemelor este consecinţa existenţei fluxurilor de informaţii directe şi inverse, (3) fluxurile de informaţii provenite din exteriorul sistemului destabilizează sistemul, (4) sistemul se restabilizează datorită fluxurilor inverse de informaţii şi (5) funcţionarea sistemului poate fi optimizată cu ajutorul unor modele matematice bazate pe criterii economice şi conţinînd restricţii care se referă atît la fluxurile de informaţii directe cît şi la cele inverse.

Sistemul propus în lucrare este constituit din patru subsisteme (fig. 1) reprezentînd activităţile: elaborarea schemei tehnologice pe baza procesului considerat *(S)* montajul instalaţiei *(M)*, proiectarea utilajelor *(U)* şi automatizarea instalaţiei *(A)*.

În figura 1 sînt arătate fluxurile principale de informaţii directe şi inverse dintre subsisteme. Se poate constata că sistemul proiectării tehnologice este foarte complicat existînd 6 fluxuri directe şi 6 inverse ceea ce determină o interdependenţă importantă a subsistemelor. Din figură rezultă, de asemenea, că există posibilitatea perturbării tuturor subsistemelor prin fluxurile de informaţii provenite din exterior. Sînt luate în considerare numai acele perturbaţii exterioare care apar după ce au fost realizate fluxurile de informaţii directe dintre subsisteme. Perturbaţiile destabilizează întregul sistem (datorită interdependenţelor dintre subsisteme) şi sînt necesare, pentru restabilizare, fluxurile de informaţii inverse respective. Cu cît perturbaţiile exterioare sînt mai importante sau frecvente cu atît sînt necesare fluxuri de informaţii inverse mai importante şi mai frecvente.

Importanţa fluxului de informaţii trebuie apreciată după calitatea şi cantitatea datelor respective conţinute.

Perturbaţiile exterioare sînt determinate de completări sau modificări ale datelor de bază iniţiale transmise de către cercetători sau beneficiari, apariţia unor noi normative de proiectare, apariţia unor dispoziţii sau legi care privesc proiectarea, apariţia unor noi cerinţe economice care impun noi concepţii de realizare a instalaţiei etc.

Este adevărat că sistemul poate fi destabilizat şi prin fluxurile de informaţii directe dintre subsisteme (care nu conţin date suficiente sau conţin date eronate) dar aceste situaţii trebuie considerate accidentale, rezolvarea lor fiind de competenţa subsistemului respectiv.

Ordinea subsistemelor *U* şi *A* este arbitrară. Schimbarea acesteia nu modifică funcţionarea sistemului.

Optimizarea funcţionării sistemului descris poate fi făcută pe baza criteriului economic al minimizării valorii totale necesare pentru proiectarea tehnologică. Pentru aceasta fluxurile de informaţii sînt exprimate prin duratele necesare de proiectare (în

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

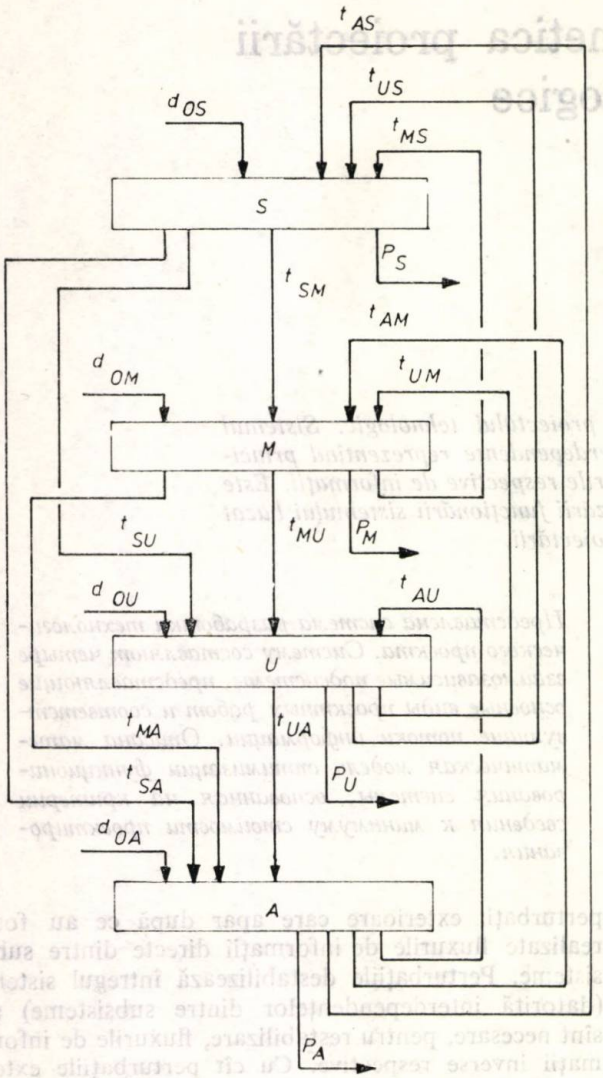


Fig. 1. Sistem cibernetic al proiectării tehnologice.

ore) multiplicate cu valoarea medie a orei de proiectare a instituției din care fac parte subsistemele sitemului considerat.

Restricțiile modelului pot fi valorile fluxurilor de informații (ore proiectare. lei/oră proiectare) care corespund nu numai fluxurilor de informații directe sau inverse trimise altor subsisteme dar și fluxurilor de informații inverse provenite de la alte subsisteme. Acest concept creează obligativitatea ca din fiecare subsistem să rezulte fluxuri de informații cît mai complete pentru ca fluxurile provenite de la alte subsisteme să aibă valori minime.

Pe baza celor expuse poate fi scris următorul model matematic al optimizării funcționării sistemului cibernetic al proiectării tehnologice:

$$\mathrm{F(opt)} = \min\left(\sum_i \sum_j t_{ij}\right) \tag{1}$$

$$(t_{SM} + t_{SU} + t_{SA}) + (t_{MS} + t_{US} + t_{AS}) \leqslant K_S \tag{1.1}$$

$$(t_{MS} + t_{MU} + t_{MA}) + (t_{UM} + t_{AM}) \leqslant K_M \tag{1.2}$$

$$(t_{US} + t_{UM} + t_{UA}) + t_{AU} \leqslant K_U \tag{1.3}$$

$$(t_{AS} + t_{AM} + t_{AU}) \leqslant K_A \tag{1.4}$$

$$K \leqslant K_S + K_M + K_U + K_A \tag{1.5}$$

$$P_S,\ P_M,\ P_U,\ P_A = D_{\mathrm{cor}} \tag{1.6}$$

$$i, j = S,\ M,\ U,\ A;\ i \neq j$$

unde: F(opt) este valoarea funcției obiectiv reprezentînd valoarea totală necesară pentru elaborarea proiectului tehnologic; K_S, K_M, K_U, K_A — valoarea necesară pentru proiectare în subsistemele S, M, U, A, care corespunde duratei de timp maxim admise pentru elaborarea documentației respective; K — valoarea totală necesară pentru proiectare care corespunde duratei totale maxim admise pentru toate subsistemele; D_{cor} — calitatea documentațiilor P_S, P_M, P_U, P_A, elaborate în subsistemele S, M, U, A, care se consideră corespunzătoare scopului urmărit.

După cum rezultă din modelul prezentat, fluxurile de informații provenite din exteriorul sistemului, care determină perturbații, nu au fost luate în considerare fiind în general datorate unor cauze independente de sistemul considerat.

Importanța lor poate fi redusă totuși printr-o analiză tehnico-economică efectuată înainte de începerea proiectării. Prin aceasta pot fi estimate eventualele perturbări posibile viitoare, valoarea acestora și pot fi luate măsuri corespunzătoare.

Desigur o problemă importantă pentru rezolvarea modelului prezentat este funcția obiectiv (1).

Principalele mijloace pentru optimizarea funcționării sistemului pot fi considerate următoarele:

— stabilirea cît mai exactă a valorilor K_S, K_M, K_U și K_A în funcție de cerințele calitative și cantitative ale documentației și de termenul final de elaborare a proiectului;

— cunoașterea cît mai profundă de către proiectanții aparținînd unui subsistem, a aspectelor tehnice și economice specifice celorlalte subsisteme. Prin aceasta se evită transmiterea de date incomplete sau soluții necorespunzătoare care implică fluxuri de informații inverse calitativ și cantitativ defavorabile funcționării sistemului;

— folosirea în cadrul fiecărui subsistem a mijloacelor și metodelor moderne de proiectare care asigură analiza unui număr mare de soluții în timp scurt și prin aceasta obținerea unor rezultate parțiale corespunzătoare și a unui rezultat global optim.

Organizarea sistemului descris nu este tratată în lucrare. Principalul motiv este că deși valoarea funcției obiectiv este dependentă de structura organizatorică, activitățile (subsistemele) și fluxurile de informații directe și inverse sînt aceleași.

Lucrarea are ca bază patru lucrări dintre care primele trei au o contribuție importantă [1—4].

Bibliografie

1. NICULESCU-MIZIL, E., „Cibernetica și aplicațiile ei în tehnica și economia industriei", Ed. Academiei R.S.R., București, 1973.
2. RASTRIGUINE, L. și GRAVE, P., „La cybernétique telle qu'elle est", Editions MIR, Moscova, 1979.
3. MĂNESCU, M., FLORESCU, M. și NICULESCU-MIZIL, E., (coordonatori), „Cibernetica în slujba dezvoltării economico-sociale a țării", Ed. Academiei R.S.R., București, 1983.
4. BADEA, L., Sistem cibernetic al modernizării unui sistem tehnologic, A 13-a sesiune de comunicări științifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea, 1987.

Intrat în redacție: 11.I.1989

VASILE COCHECI
CARMEN BOERIU

Procedee de eliminare a fenolilor și aminelor aromatice din apele reziduale. Aspecte comparative

C.Z.: 628.543:547.562.1

Se prezintă o comparație a metodelor de eliminare a fenolilor și aminelor aromatice din apă, prin oxidare cu apă oxigenată și peroxidază, epurare biologică și oxidare chimică cu hipoclorit de sodiu, bioxid de clor și ozon. S-a demonstrat că metoda enzimatică de eliminare a fenolilor și aminelor aromatice din apă este superioară epurării biologice, datorită posibilității aplicării ei, la temperaturi sub 10°C, și a utilizării pentru o gamă variată de compuși organici greu biodegradabili sau toxici pentru microorganisme. Oxidarea enzimatică este superioară oxidării cu NaClO sau ClO_2 deoarece, la randamente comparabile de eliminare a compușilor aromatici din apă, prin oxidare enzimatică se realizează o scădere pronunțată a TOC, și este comparabilă ca eficiență cu oxidarea cu ozon.

A comparison of the methods of phenols and aromatic amines removal from water, by the oxidation with hydrogen peroxide and peroxidase the biological epuration and the chemical oxidation with sodium hypochlorite, chlorine dioxide and ozone is presented. The enzymatic method of phenols and aromatic amines removal from water is superior to the biological epuration owing to its application to temperatures below 10°C, and to a wide range of organic compounds whose biodegradation is difficult or which are toxic for the microorganismus. The enzymatic oxidation is superior to the NaClO or ClO_2 oxidation, because at comparable yields of aromatic compounds elimination from water, by enzymatic oxidation, a severe TOC decrease occurs. The efficiency of the enzymatic oxidation is similar to that of the ozone oxidation.

Дается сравнение методов удаления фенолов и ароматических аминов из воды, путем окисления перекисью водорода и пероксидазой, биологической очистки и химического окисления гипохлоритом натрия, двуокисью хлора и озоном. Показано, что энзиматический метод удаления фенолов и ароматических аминов из воды имеет преимущества по сравнению с биологической очисткой, т.к. его можно применять при температурах ниже 10°Ц и для разнообразной гаммы органических соединений, которые биодеградируются с трудом или токсичны для микроорганизмов. Энзиматическое окисление лучше чем окисление при помощи NaClO или ClO_2 т.к., при сравнимых выходах удаления ароматических соединений из воды, осуществляется явное снижение TOC; по эффективности оно сравнимо с окислением озоном.

Eliminarea fenolilor și aminelor aromatice, substanțe toxice și cu efect cancerigen, din apele reziduale se realizează, în prezent, prin mai multe metode: epurare biologică, oxidare chimică, absorbție pe cărbune activ, extracție etc., metode ce prezintă unele dezavantaje, printre care se amintesc: epurarea incompletă a apelor reziduale de acești compuși, formarea necontrolată de produse secundare, costuri ridicate. Cercetările întreprinse în ultimii ani au deschis noi perspective în tehnologia epurării apelor reziduale, prin studierea unor metode enzimatice de eliminare a compușilor organici din ape [1—4].

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Institutul Politehnic — Timișoara Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. CARMEN BOERIU, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — București. Colectivul de Cataliză Enzimatică — Timișoara.

Continuînd studiile efectuate în acest domeniu, în această lucrare se prezintă comparativ rezultatele obținute la eliminarea fenolilor și aminelor aromatice din apă prin mai multe metode, și anume: oxidarea enzimatică cu apă oxigenată și peroxidază, epurarea biologică și oxidarea chimică cu ozon și cu dioxid de clor și cu hipoclorit de sodiu.

Partea experimentală

S-au utilizat următorii reactivi: fenol, *o*-clorofenol, anilină (Reactivul), care au fost purificate prin distilare în vid; pentaclorfenol p.a. (Merck), *p*-clorfenol p.a. (Fluka), α-naftilamină p.a. (Merck) *o*-crezol p.a. (Merck); preoxidază din hrean tip I (Merck) cu o activitate de 80 unități (pirogalol)/mg; hidroxid de sodiu p.a. (Merck); apă oxigenată 30%

(Merck), care s-a diluat înainte de folosire; clorat de potasiu p.a. (Reactivul), acid oxalic p.a. (Reactivul); acetat de sodiu p.a. (Reactivul); uree p.a. (Reactivul), fosfat dipotasic p.a. (Reactivul);

Experimentele s-au realizat astfel:

a. Oxidarea enzimatică a soluțiilor apoase sintetice de fenoli și amine aromatice [1—2]. Soluției apoase de fenol sau amină aromatică cu concentrația de 0,1 g/l (100 p.p.m.), adusă la *p*H-ul optim al reacției enzimatice, determinat anterior, cu o soluție diluată de HCl, respectiv NaOH, i se adaugă apă oxigenată (1 mM) și la timpul zero peroxidază (1 U/ml). În toate cazurile, după adăugarea reactivilor (H_2O_2 și peroxidază) se observă formarea treptată a unui precipitat. Amestecul se agită 3 h la temperatura camerei, după care se filtrează, pentru separarea precipitatului format. Se obțin soluții limpezi, incolore, în care se determină concentrația fenolilor și a aminelor reziduale.

b. Oxidarea biologică a soluțiilor apoase, preparate în laborator, de fenoli și amine aromatice s-a efectuat într-o instalație de epurare biologică de laborator, cu alimentare și aerare continuă, prevăzută cu sistem de recirculare continuă a nămolului și cu termostatare. S-a utilizat un nămol activ provenit de la o stație de epurare a apelor menajere, care a fost adaptat pentru fiecare compus aromatic în parte. Concentrația de nămol activ în instalație, determinată experimental, este de aproximativ 1 g nămol uscat pe litru. Soluțiile de alimentare a instalației de epurare biologică conțin, pe lîngă compusul aromatic ce urmează a fi supus epurării biologice, și substanțe nutritive care asigură necesarul de C, N, P, și anume acetat de Na, uree, fosfat dipotasic. Debitul de alimentare al instalației a fost reglat în așa fel încît să se asigure un timp de staționare în vasul de aerare de aproximativ 5 h. Efluentul instalației de epurare biologică a fost analizat din oră în oră, pentru determinarea concentrației reziduale de compus aromatic neepurat și a încărcării organice reziduale.

c. Oxidarea soluțiilor apoase de fenoli și amine aromatice cu ClO_2 s-a realizat astfel: unei soluții apoase de fenol sau amină aromatică, cu concentrația de 0,1 g/l (100 p.m.p.), cu *p*H = 6,5, i se adaugă o soluție apoasă de ClO_2, asigurîndu-se un raport molar ClO_2: compus aromatic = 1 : 1, și se agită 3 h, la 25°C. Din timp în timp, se iau probe pentru determinarea concentrației reziduale a compusului aromatic, respectiv a ClO_2, și a carbonului organic total (TOC). ClO_2 s-a obținut în laborator prin reacția dintre clorat de potasiu și acid oxalic [7], la 60°C; gazul format a fost aborbit în apă rece.

d. Oxidarea soluțiilor apoase de fenoli și amine aromatice cu hipoclorit de sodiu s-a realizat astfel: unei soluții apoase de fenol sau amină aromatică cu concentrația de 0,1 g/l, cu *p*H = 8, i se adaugă o soluție apoasă de NaClO, la un raport molar Cl_{activ}: compus aromatic = 10 : 1, și se agită 24 h, la 25°C. Se determină, din timp în timp, concentrația reziduală a compusului aromatic și a clorului activ rezidual, precum și a carbonului organic total.

e. Oxidarea soluțiilor apoase de fenoli și amine aromatice cu ozon s-a realizat prin barbotarea continuă a aerului ozonizat, obținut dintr-un generator de ozon de tip Fischer OZ T35, într-o coloană termostatată ce conține soluția de compus aromatic cu concentrația de 0,1 g/l, cu *p*H = 8,0. Din timp în timp, au fost luate probe și analizate pentru determinarea concentrației reziduale a compusului aromatic și a carbonului organic total.

Concentrația inițială și finală a fenolilor a fost determinată prin spectroscopie în UV și prin metoda colorimetrică cu 4-aminoantipirină [1], iar cea a aminelor aromatice, prin spectorscopie UV și prin metoda diazotării și cuplării [2], la un spectrofometru UV—VIS, Specord M-40. Carbonul organic total (TOC) a fost determinat la un analizor de carbon organic total tip Beckman 915 A.

Clorul activ din soluția de NaClO a fost determinat prin titrare cu arsenit de sodiu, în mediu slab bazic [5], iar clorul rezidual, prin titrare cu o soluție de metiloranj [5]. Concentrația de ClO_2 în soluție a fost determinată iodometric [5]. Concentrația ozonului a fost stabilită prin dozarea iodului format la oxidarea cu ozon a unei soluții alcaline de iodură de potasiu, prin titrare cu tiosulfat de sodiu.

Rezultate și discuții

Cea mai răspîndită metodă de epurare a apelor reziduale cu conținut de fenoli și amine aromatice este epurarea biologică. Funcționarea stațiilor de epurare biologică ridică, însă, unele probleme, datorate, pe de o parte, faptului că un mare număr de substanțe organice, inclusiv fenolii substituiți și aminele aromatice, sînt greu biodegradabile sau toxice pentru microorganisme, iar pe de altă parte, datorită încetinirii proceselor metabolice care au loc în timpul epurării la temperaturi scăzute.

Fenolii și aminele aromatice reprezintă, însă, substrate pentru peroxidază; în urma reacției de oxidare a acestor compuși organici cu apă oxigenată, în prezența peroxidazei, se obțin compuși insolubili în apă, cu randamente cantitative, ceea ce are ca rezultat eliminarea totală a fenolilor și aminelor aromatice din apă.

Pentru a se putea studia utilitatea reacției de oxidare enzimatică a fenolilor și aminelor aromatice în tratarea apelor reziduale, s-a urmărit comparativ eliminarea unor compuși aromatici din apă prin oxidare enzimatică și epurare biologică. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Se observă că prin oxidare enzimatică, compușii studiați sînt eliminați din apă cu randamente ce ating valori de pînă la 99,4%, iar încărcarea organică a apei scade în proporție de 60—80%. Prin epurare biologică fenolul este eliminat, în condițiile experimentelor efectuate, cu randament de 85%, în timp ce clorfenolul este eliminat doar în proporție de 21%, iar pentaclorfenolul și anilina cu randamente de 10 și 8% (față de 98, 82, respectiv 65%, prin oxidare enzimatică). Scăderea TOC este, de asemenea, mai mică în cazul epurării biologice. Totodată, la tratarea biologică a soluțiilor apoase

Tabelul 1

ELIMINAREA UNOR FENOLI ŞI AMINE AROMATICE DIN APĂ PRIN OXIDARE ENZIMATICĂ ŞI EPURARE BIOLOGICĂ

Compus	Metoda de eliminare											
	oxidare enzimatică						epurare biologică					
	c_i, mg/l	c_f mg/l	η, %	TOC_i, mg/l	TOC_f, mg/l	η, %	c_i, mg/l	c_f, mg/l	η, %	TOC_i, mg/l	TOC_f, mg/l	η, %
Fenol	119,2	10,3	91,2	130	50	61,5	83,6	12,5	85,0	260	120	55,8
o-Clorfenol	90,0	1,75	98,0	112	38	66,1	129,0	101,8	21,1	260	115	55,0
Pentaclorfenol	100,0	18,0	82,0	86	32	62,8	102,0	91,8	10,0	245	125	19,0
Anilină	105,0	36,0	65,7	124	42	66,1	100,0	92,0	8,0	265	—	—
1-Naftilamină	102,6	0,6	99,4	135	28	79,2	104,0	104,0	—	260	—	—

Tabelul 2

INFLUENŢA TEMPERATURII ASUPRA ELIMINĂRII FENOLULUI DIN APĂ PRIN OXIDARE ENZIMATICĂ ŞI EPURARE BIOLOGICĂ

Temperatura, °C	Metoda de eliminare											
	oxidare enzimatică						epurare biologică					
	c_i, mg/l	c_f, mg/l	η, %	TOC_i, mg/l	TOC_f, mg/l	η, %	c_i, mg/l	c_f, mg/l	η, %	TOC_i, mg/l	TOC_f, mg/l	η, %
8	119,2	21,8	81,7	130	75	42,4	83,5	47,1	43,5	260	195	24,2
15	119,2	13,8	88,4	130	70	46,1	83,6	28,9	65,4	260	160	38,5
20	119,2	10,9	90,0	130	60	53,8	83,6	12,5	85,0	260	120	55,8
25	119,2	10,3	91,2	130	50	61,5	83,6	0,16	99,8	260	85	67,3

de anilină şi 1-naftilamină, se observă, în timp, o schimbare a aspectului nămolului activ (dispariţia speciilor de microorganisme active, apariţia de ciuperci filamentoase), precum şi o creştere foarte pronunţată a TOC (>4000 mgC/l), care se poate explica prin eliberarea de metaboliţi în mediu de reacţie, de către microorganismele din nămolul activ. Rezultă că anilina şi 1-naftilamina sînt toxice pentru nămolul activ, şi eliminarea lor din apă în condiţiile date nu se poate realiza.

De aici se desprinde concluzia că metoda de eliminare a fenolilor şi aminelor aromatice din apele reziduale prin oxidare cu apă oxigenată, în prezenţa catalitică a peroxidazei, este mult superioară epurăriii biologice, prin faptul că ea poate fi aplicată unui număr mare de compuşi organici din aceste clase. Prin această metodă se pot elimina şi compuşi organici greu biodegradabili, cum sînt clorfenolii, sau toxici pentru microorganisme, ca, de exemplu, α-naftilamina.

Pentru a se studia influenţa temperaturii asupra eliminării fenolului prin oxidare enzimatică cu apă oxigenată şi peroxidază, respectiv prin epurare biologică, s-au determinat randamentele de eliminare a fenolului din apă, prin cele două procedee, la temperaturi cuprinse între 8 şi 25°C. S-a ales acest domeniu de temperatură întrucît acestea sînt temperaturile la care sînt exploatate, real, instalaţiile de epurare biologică a apelor reziduale, în condiţiile climaterice din ţara noastră. Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Se observă că reacţia de oxidare enzimatică nu este mult influenţată de temperatură. Astfel, randamentul de eliminare a fenolului din apă este de 91,2%, la 25°C, respectiv 81,7%, la 8°C. În schimb, epurarea biologică este puternic influenţată de variaţia temperaturii. Astfel, dacă la 25°C fenolul este eliminat din apă de către microorganismele din nămolul activ cu un randament de 99,8%, la 8°C, randamentul de eliminare a fenolului este de numai 43,5%. Eficienţa procesului scade cu mai mult de 50% la scăderea temperaturii de la 25 la 8°C, fapt ce se datorează încetiniriii proceselor metabolice ale microorganismelor.

Rezultă că metoda enzimatică de eliminare a fenolului din apă este superioară celei biologice, la temperaturi scăzute.

În tehnologia apelor, tratarea cu soluţii alcaline cu clor este mult utilizată, pe de o parte, datorită caracterului oxidant al hipocloritului din soluţie, iar pe de altă parte, datorită efectului germicid, bactericid şi virulicid al acestuia. În acelaşi scop se folosesc bioxidul de clor şi ozonul, oxidanţi mai puternici decît HClO. Cercetările din ultimii ani se referă şi la utilizarea acestor procedee la epurarea apelor reziduale.

Pornind de la aceste considerente, cercetările efectuate au fost orientate în direcţia eliminării fenolilor şi aminelor armonatice din ape, prin oxidare cu NaClO, ClO_2 şi O_3, şi a comparării rezultatelor obţinute cu cele ale eliminării fenolilor şi aminelor aromatice prin oxidare cu apă oxigenată şi peroxidază.

Se observă că prin oxidare enzimatică cu apă oxigenată şi peroxidează a soluţiilor apoase de fenoli şi amine aromatice se realizează grade de eliminare a compuşilor aromatici din apă de pînă la 95% şi o reducere a TOC de 60—70%; prin oxidare chimică, în condiţiile realizării unor grade ridicate de eliminare a compuşilor aromatici din apă (75—88% pentru oxidarea cu NaClO, 88—97% pentru oxidarea cu ClO_2, 98,8—99,9% pentru

Tabelul 3

ELIMINAREA UNOR FENOLI ŞI AMINE AROMATICE DIN APĂ PRIN OXIDARE ENZIMATICĂ ŞI OXIDARE CHIMICĂ CU COMPUŞI CU CLOR ŞI OZON

Compus	Oxidare enzimatică				Oxidare cu NaClO				Oxidare cu ClO_2				Oxidare cu O_3			
	c_i mg/l	c_f mg/l	η %	η_{TOC} %	c_i mg/l	c_f mg/l	η %	η_{TOC} %	c_i mg/l	c_f mg/l	η %	η_{TOC} %	c_i mg/l	c_f mg/l	η %	η_{TOC} %
Fenol	119,2	10,3	91,2	61,5	100,0	17,5	83,0	4,3	113,8	6,5	94,3	2,0	110,5	0,08	00,9	34,5
o-Clorfenol	90,0	1,7	98,0	66,1	101,0	12,2	87,8	3,8	102,4	7,2	92,3	12,9	98,5	1,2	98,8	22,4
p-Clorfenol	1110,4	8,2	92,6	64,2	99,8	13,2	86,8	6,2	106,2	12,7	88,0	4,2				
o-Crezol	102,0	16,5	93,6	58,6	102,6	27,6	82,4	4,2	101,0	3,0	97,0	8,0				
Anilină	105,0	36,0	65,7	66,1	100,6	24,5	75,6	3,7	104,6	4,8	95,6	11,5	101,2	0,8	99,2	36,8
1-Naftilamină	102,6	0,6	99,4	79,2					101,1	3,2	96,8	8,3				

oxidarea cu ozon), nu se realizează şi scăderea încărcării organice a apei, randamentele de reducere a TOC fiind de 3—6% pentru oxidarea cu NaClO, de 3—13% pentru oxidarea cu ClO_2, respectiv de 22—35% pentru oxidarea cu O_3. Menţinerea valorilor ridicate ale TOC se poate explica prin formarea unor produse de oxidare solubile în apă, rezistente la oxidare. Trebuie subliniat faptul că, în timpul ozonizării, eliminarea practic totală a fenolului, *o*-clorfenolului şi anilinei din apă se realizează după 60 min. de reacţie, iar scăderea TOC este foarte lentă şi poate fi decelată după minimum 40 min de reacţie.

Ţinînd cont şi de faptul că oxidarea cu hipoclorit se realizează cu un exces mare de reactiv (raport molar NaClO: compus aromatic = 10 : 1), că, în cazul oxidării cu ClO_2, în timpul procesului se poate forma şi ClO_2^-, foarte toxic, ce poate disproporţiona formînd Cl^- şi ClO_3^- (puşi în evidenţă experimental), şi că oxidarea cu ozon necesită doze mari de O_3 (>28 mg O_3/l.min), se poate afirma că metoda enzimatică de eliminare a fenolilor şi aminelor aromatice din apă se caracterizează printr-o eficienţă ridicată şi un consum energetic scăzut.

Concluzii

Metoda de eliminare a fenolilor şi aminelor aromatice din apă prin oxidare cu apă oxigenată şi peroxidază este superioară epurării biologice prin aplicarea sa cu randamente ridicate la temperaturi scăzute şi pentru o gamă variată de compuşi organici.

Metoda enzimatică de eliminare a fenolilor şi aminelor aromatice din apă este superioară oxidării chimice cu hipoclorit de sodiu, bioxid de clor şi ozon prin randamentele ridicate de reducere a carbonului organic total (TOC) din apă, şi prin consumul energetic scăzut.

Bibliografie

1. COCHECI, V. şi BOERIU, C. Rev. Chim., 39, nr. 2, 1988, p. 175.
2. COCHECI, V. şi BOERIU, C. Rev. Chim. 39, nr. 6, 1988, p. 531.
3. KLIBANOV, A.M., ALBERTI, B. N., MORRIS, E. D. şi FELSHIN, L. M. J. Appl. Biochem., 2, 1980, p. 414.
4. KLIBANOV, A. M. şi MORRIS, E. D., Enzyme Microb. Technol., 3, 1981, p. 119.
5. LITEANU, C., „Chimia analitică cantitativă. Volumetria", ed. a 6-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972, p. 349, 413, 416.
6. VAICUM, L. M., „Epurarea apelor uzate cu nămol activ. Bazele biochimice", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1981.
7. *** La Revue des produits chimiques, 4, 1937, p. 3.
8. LONGLEY, K. E., MOORE, B. E. şi SORBER, C. A., J. W.P.C.F., 52, nr. 8, 1980, p. 2098.

Intrat în redacţie: 16.XI.1988

scurte comunicări

MARIUS SAFTA, CAROL CSUNDERLIK

Reacția Atherton-Todd aplicată la oxime

Este cunoscut faptul că alcoolii și aminele se pot fosforila cu dialchilfosfiți, în prezența tetrahalogenurii de carbon și a unei amine terțiare (trietilamină) [1], conform reacțiilor:

$$R-OH + (AlcO)_2PHO + CCl_4 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-HCl]{R'_3N} (AlcO)_2P(O)-OR + CHCl_3$$

$$R-NH_2 + (AlcO)_2PHO + CCl_4 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-HCl]{R'_3N} (AlcO)_2P(O)-NHR + CHCl_3$$

Acest procedeu de obținere a derivaților trialchil (dialchil) — fosforilați este mai simplu decît cel care pleacă de la clor-0,0-dialchilfosfați, deoarece ultimii se prepară, la rîndul lor, prin halogenarea dialchilfosfiților. De aceea, utilizarea reacției Atherton-Todd scurtează cu o etapă ciclul de obținere a produselor menționate.

O singură notă din literatură [2] se referă la reacția de fosforilare a oximelor în condițiile reacției Atherton-Todd, ca procedeu pentru obținerea nitrililor, datorită instabilității intermediarului fosforilat:

$$RCH=N-OH + (AlcO)_2PHO +$$

$$+ CCl_4 \xrightarrow{R'_3N}$$

$$\rightarrow RCH=N-O-P(O)-(OAlc)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-C\equiv N$$

Partea experimentală

2-O,O-Dimetilfosforiloxiiminopropan

Într-un balon de 100 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și termometru se dizolvă 0,05 moli (3,65 g) acetonoximă în 10 ml tetraclorură de carbon, se adaugă 0,05 moli (5,50 g) dimetilfosfit și se răcește, sub agitare, cu apă cu gheață, la 10°C. Se picură, apoi, treptat, cu atenție, 0,06 moli (6 g) trietilamină, menținîndu-se temperatura la 15–25°C. După terminarea picurării trietilaminei, se mai agită la 20–25°C, timp de 30 min., iar apoi se filtrează masa reacționată pe frită de sticlă G_4, spălîndu-se precipitatul cu puțină tetraclorură de carbon. Soluția se concentrează în vid la 20–30°C. Reziduul se reia cu un volum egal de apă și se extrage cu un volum egal de benzen în trei reprize. Extractele benzenice reunite se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea benzenului în vid (10 mm/25–30°C) rezultă aproximativ 9 g produs pur (randament = 100%).

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE SINTEZĂ ȘI RANDAMENTELE DE OBȚINERE A DERIVAȚILOR FOSFORILAȚI

Reactanți	Produs, (η), %	Raport molar reactanți	Condiții
Acetofenonoximă + DMF + CCl_4 + NEt_3	100	1/1/2/1,2	20–25° CCl_4 0,25 h
Ciclohexanonoximă + DMF + CCl_4 + NEt_3	90*	1/1/2/1,2	20–25° CCl_4 0,50 h
Acetofenonoximă + DMF + CBr_4 + NEt_3	80*	1/1/1,2/1,2	20–25° CBr_4 1 h (CH_2Cl_2)
Benzofenonoximă + DMF + CCl_4 + NEt_3	50*	1/1/4/1,2	20–25° CCl_4 3 h
Benzofenonoximă + DMF + CBr_4 + NEt_3	75*	1/1/1,2/1,2	20–25° CBr_4 1 h (CH_2Cl_2)

* Restul este cetonoximă nereacționată (din spectrul ^{1}H-RMN).

Tabelul 2

VIBRAȚIILE IR ȘI SEMNALELE ^{1}H-RMN CARACTERISTICE PENTRU PRODUȘII OBȚINUȚI

Nr. crt.	Produs	Vibrații IR, cm^{-1} $\nu C=N$ $\nu P=O$ $\nu P-O$	^{1}H—RMN(δ), p.p.m. sol. $CDCl_3$, 80 MHz
1	$(CH_3)_2C=N-OP(O)(OCH_3)_2$	1 660 1 290 1 060 940	1,99(6H); 3,83(6H) 3 J_{PH} = 11 Hz
2	Ciclo $C_6H_{10}=N-OP(O)(OCH_3)_2$	1 650 1 295 1 060 960	1,68(6H); 2,35(2H) 2,56(2H); 3,88(6H)
3	$C_6H_5-C(CH_3)=N-OP(O)(OCH_3)_2$	1 620 1 285 1 060 940	2,34(3H); 3,85(6H) 7,34(3H); 7,85(2H)
4	$(C_6H_5)_2-C=N-OPO(OCH_3)_2$	1 620 1 285 1 055 960	3,70(6H); 7,18(6H) 7,56(4H)

2'—O,O-Dimetilfosforiloxiiminoetilbenzen. Lucrînd așa cum s-a arătat dar utilizîndu-se 0,05 moli (6,75 g) acetofenonximă și 0,06 moli (20 g) tetrabromură de carbon, iar ca solvent 25 ml diclormetan, se obțin în final, după evaporarea benzenului, aproximativ 11 g produs.

Dr. ing. MARIUS SAFTA, Centrul de Chimie — Timișoara.
Dr. chim. CAROL CSUNDERLIK, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

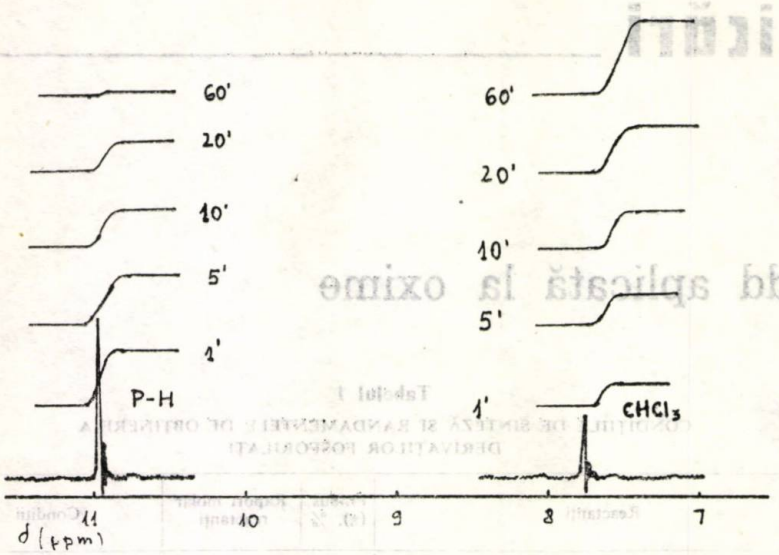


Fig. 1. Evoluția în timp a semnalelor ^{1}H-RMN pentru protonii P—H și C—H la reacția dimetilfosfitului cu traclorura de carbon și acetonoxima.

Rezultate și discuții

Studiile efectuate au arătat că și cetoximele reacționează cu dialchilfosfiții, conform reacției Atherton-Todd:

$$RR'C{=}N{-}OH + (AlcO)_2PHO + \xrightarrow[+\ CCl_4]{R''_3N} RR'C{=}N{-}O{-}P(O)(OAlc)_2$$

Spre deosebire de compușii fosforilați ai aldoximelor, derivații analogi ai cetoximelor sînt, în general, stabili și rezultă cu randamente bune la temperatura ambiantă, așa cum rezultă din datele tabelului 1.

Se mai observă că, în timp ce acetonși ciclohexanonoxima reacționează cu ușurință și cu randamente foarte bune cu dimetilfosfitul (DMF), în prezența tetraclorurii de carbon, acetofenon — și benzofenonoxima reacționează mai greu, cu randamente mediocre (sub 50%). Dacă, însă, reacția se conduce în prezența tetrabromurii de carbon, atunci fosforilarea are loc și pentru acestea cu viteze și randamente sporite (80%).

Pentru stabilirea condițiilor de sinteză a fost efectuat în prealabil un studiu informativ prin metoda ^{1}H-RMN, urmărindu-se descreșterea semnalului H—P (de la 7,15 p.p.m, semnalul fiind un dublet datorită cuplajului P—H, cu o constantă $J = 572$ Hz; cele două linii ale dubletului apar la 3,80 și, respectiv, 10,96 p.p.m.) aparținînd dimetilfosfitului și creșterea semnalului H—C de la 7,7 p.p.m., datorat haloformului, așa cum se observă în figura 1.

Caracterizarea produselor obținute s-a efectuat prin spectroscopie în IR și de RMN (tabelul 2).

Se observă prezența vibrațiilor IR de valență, caracteristice, care se înscriu în limitele valorilor obișnuite, precum și absența vibrației HO—N= (la 3 100—2 300 cm^{-1}), respectiv H—P de la 2 400 cm^{-1}.

Spectrele de RMN prezintă semnalele caracteristice protonilor O-metilici (din restul fosforilat), la aproximativ 3,7—3,8 p.p.m., precum și semnalele din restul nefosforilat al moleculei, și anume: protonii C-metilici la $\delta = 2$ p.p.m. pentru derivații aceton — și acetofenonoximei, protonii saturați ai ciclohexanonoximei la $\delta = 1{,}6{-}2{,}5$ p.p.m. și protonii armatici la $\delta = 7{-}8$ p.p.m. pentru derivații acetofenon- și benzofenonoximei. Nu s-au indentificat semnalele protonilor H—P și HO—N= din reactanți.

Bibliografie

1. ATHERTON, F. R., OPENSHAW, H. T. și TODD, A. R., J. Chem. Soc., 1945. p. 660; ATHERTON, F. R. și TODD, A. R., J. Chem. Soc., 1947, p. 674; ATHERTON, F. R., HOWARD, H. F. și TODD, A. R. J.; Chem. Soc., 1948, p. 1 106.
2. FOLEY, P. J. jr., J. Org. Chem., 34, nr. 9, 1969, p. 2 805.

Intrat în redacție: 2.XI.1988

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Noi produse și instalații chimice

MTBE *în Venezuela.* Air Products și Chemicals Inc. au vîndut firmei Super Octanos CA din Caracas, Venezuela, procesul tehnologic, cunoscut sub denumirea de Catofin, de fabricare a metil-*terț*-butileterului (MTBE). Materia primă folosită în acest procedeu este butanul.

Instalația de MTBE va fi amplasată în localitatea Jose. Butanul (sub forma izomerului său, izo) se va separa din LPG, în cantitatea necesară, pentru a produce 315 000 t/an MTBE; în proces este folosită și cantitatea de 500 000 t/an metanol.

Punerea în funcțiune a noii instalații este programată pentru acest an.

Instalație de etilenă în Coreea de Sud. În localitatea Yeochon, Coreea de Sud, va fi realizată o instalație de obținere a etilenei, cu capacitatea de 330 000 t/an. Va fi folosit procedeul Lummus Crest, care se bazează pe cracarea naftei, a benzinei sau a fracției C_4 conținută în LPG. La construcția instalației vor fi introduse noile tipuri de reactoare ale firmei care deține licența, reactoare cunoscute sub denumirea de SRT. Instalația de piroliză va include, tot ca noutate, și procedeul firmei BASF de decocsare a cuptorului și de recuperare a energiei termice rezultate în această fază tehnologică. Instalația urmează să intre în funcțiune în anul 1991.

Instalație de butandiol în S.U.A. Construirea unei instalații cu capacitatea de 75 mil.lb/an butandiol și derivați ai acestuia a fost anunțată de firma Arco Chemical Co. Instalația va fi construită în localitatea Channelviem, Texas, punerea în funcțiune fiind prevăzută pentru primul trimestru al anului 1990.

Printre produsele derivate ale butandiolului se menționează tetrahidrofuranul (THF) și N-metil pirolidona (NMP). Va fi produs, de asemenea, și 1,4-butandiol, pornindu-se de la alilalcool, care, printr-un proces de hidroformilare, se transformă în 1,4-butandiol. Licența procesului de hidroformilare aparține firmei Kuraroy Co., Japonia. Propenoxidul va fi livrat de către firma Aro Chemical, una dintre cele mai mari firme furnizoare de propenoxid din lume. În procesul de hidroformilare rezultă, ca produs derivat, 2-metil-1,3-propandiol, care va întregi gama produselor finite ale instalației.

Instalație pilot pentru demonstrarea procesului de dehidrogenare. Firma Linde AG a dezvoltat un proces de dehidrogenare a propanului la propilenă care poate fi aplicat și la dehidrogenarea butanului sau a amestecului de propan/butan. Dehidrogenarea are loc în trepte, procesul fiind testat anterior pe scară industrială. În noua versiune, instalația este echipată cu catalizator cu proprietăți optimizate, ca urmare a testelor de durată efectuate anterior.

Pentru a verifica noul procedeu, firmele Linde și BASF au construit împreună o instalație demonstrativă de dehidrogenare a etan-butanului, amplasată la Ludwigshafen. Punerea în funcțiune este programată pentru 1989.

Instalație de polipropilenă în Olanda. Grupul industrial DSM va construi cea de-a doua instalație de polipropilenă din Olanda; aceasta va fi amplasată în localitatea Geleen. Capacitatea de producție va fi de 140 000 t/an, egală cu cea a instalației ce se află în funcțiune din anul 1977.

Noua instalație va fi pusă în funcțiune în anul 1990. Realizarea investiției este legată de cererea de polipropilenă a Europei Occidentale, care a cunoscut în ultimii ani un ritm anual de creștere a cererii de 10%, ritm care în viitor se prevede să fie de 5–6%. În prezent, firma DSM intenționează să-și dubleze capacitatea de producție de fabricare a polipropilenei în scopul consolidării poziției firmei pe piața europeană a polipropilenei. În profilul de producție al firmei DSM se includ și copolimerii, compoundurile și amestecurile de polimeri.

Instalație de PO/SM. În Coreea de Sud se construiește prima instalație de propilenoxid/stiren monomer din această țară, aparținînd firmei Yukong Arco Chemical Ltd.

Punerea în funcțiune este prevăzută pentru primul trimestru al anului 1990, instalația avînd capacitatea de 100 000 t/an propilenoxid și 225 000 t/an stiren. Este posibil să se obțină și 25 000 t/an polipropilenglicol și 20 000 t/an polioli.

Comercializarea produselor urmează să se facă pe piețele Asiei.

Lubrifianți speciali în S.U.A. Comerțul cu lubrifianți speciali al S.U.A. este amplu, complex și profitabil, conform afirmațiilor firmei de consultanță Kline & Co din SUA. Din totalul pieței de lubrifianți, de 6 mrd.dolari/an, numai 1/6 reprezintă piața lubrifianților speciali, dar această cotă urmează să se crească în viitor. Astfel, față de un ritm mediu de creștere a cererii de lubrifianți de uz general de 1% în perioada 1987–1992, lubrifianții speciali vor cunoaște o creștere a consumului de 3% anual, în aceeași perioadă.

În cadrul domeniilor de utilizare, vor predomina lubrifianții speciali, destinați motoarelor auto și utilizărilor industriale. Firmele care rămîn viabile pe piața lubrifianților speciali tebuie să țină seama de cerințele pentru un nivel calitativ ridicat al produselor, de necesitatea organizării unei activități susținute în domeniul cercetării – dezvoltării și de existența și consolidarea rețelelor naționale de distribuție.

Hydrocarbon Processing, **67**, 1988, nr. 8, p. 17.

G.M.

Creșterea consumului de aditivi pentru materiale plastice

Creșterea volumului de polimeri necesari în industria ambalajelor, construcțiilor de mașini și a transporturilor, a determinat majorarea producției de aditivi corespunzători. Astfel, în anul 1987 s-au consumat în S.U.A. 10 mrd. lb aditivi, ritmul consumului așteptîndu-se să crească în medie, anual, cu 3,4% pînă în anul 1992 cînd va ajunge la 11,5 mrd. lb. Poliolefinele, PVC, polistirenul și rășinile poliesterice vor rămîne principalii consumatori de aditivi. Factorii care stimulează producția aditivilor sînt următorii: condițiile economice favorabile comercializării polimerilor, progresele în tehnica prelucrării, extinderea domeniilor de utilizare a polimerilor în economie. Aceste aprecieri se regăsesc într-un studiu întocmit de firma de consultanță Freedonia Group, S.U.A.

Din gama largă a aditivilor, în viitor vor fi puternic solicitați cei de tipul inhibitorilor de ardere, materialele de armare, stabilizatorii la acțiunea razelor UV, agenții antimicrobiali, agenții antistatici. Creșterea necesarului de inhibitori de ardere este o urmare a reglementărilor mai severe la avizarea produselor prelucrate ce intră în construcția autovehiculelor. În acest sens, aluminiul trihidrat va rămîne principalul aditiv în domeniu. Materialele de umplutură își vor majora proporția în care se adaugă în compoziția polimerilor, ca urmare a creșterii previzibile a prețului polimerilor de bază, în viitor. Necesarul de plastifianți va crește lent, deoarece piața PVC este ajunsă la maturitate.

Hydrocarbon Processing, **67**, nr. 8, 1988, p. 17.

G.M.

Extinderea producției de cauciuc sintetic

Firma Goodyear Chemical Div. a anunțat intenția de a construi o instalație cu capacitatea de 16 mil. lb/an cauciuc nitrilic aub formă de pulbere, instalație ce va fi amplasată în Texas, în cadrul unui complex chimic existent.
Experții firmei Goodyear apreciază că cererea totală de cauciuc termoplastic (TPE) va crește cu un ritm mediu anual de 9% pînă în anul 1995, dar cererea pentru cauciucul nitrilic pulbere va depăși acest ritm. Instalația anunțată va costa 6 mil. dolari; în prima fază se vor produce 10 mil.lb/an cauciuc, capacitate ce urmează să se realizeze la mijlocul anului 1989. Controlul procesului tehnologic va fi computerizat; noutăți apar și în sistemul de polimerizare.
În prezent, firma Goodyear importă cauciuc nitrilic pulbere, din Franța.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 9, 1988, p. 29.

G.M.

Fibre carbon

Firmele Hercules Inc. și Sumitomo Chemical Co. au anunțat că vor colabora pentru obținerea fibrelor carbon pe bază de poliacrilonitril. Noua firmă înființată Hispan Corp., va construi o instalație de fibre carbon în localitatea Decatur, Alabama. Această instalație se va baza pe tehnologia curent utilizată de firmele Hercules și Sumitomo, în cadrul instalației din localitatea Saidaiji, Japonia.
Colaborarea dintre cele două firme se datorează creșterii accentuate a cererii de fibre carbon în ultimii 5 ani, cerere care a crescut de la 4 la 9 mil. lb. Noua instalație urmează să intre în funcțiune în anul 1989.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 9, 1988, p. 23.

G.M.

Complex de produse aromatice în R. P. Chineză

Firma Quilu Petrochemical Co. din provincia Shandong a realizat un complex pentru obținerea hidrocarburilor aromatice, instalațiile corespunzătoare acestuia fiind amplasate în localitatea Zibo. În afară de toluen, complexul va produce mai mult de 100 000 t/an benzen, 64 000 t/an *p*-xilen și 21 000 t/an *o*-xilen. În acest complex se folosește procesul tehnologic de extracție cu sulfolan, care permite recuperarea hidrocarburilor aromatice libere din compuși parafinici și naftenici. Licența procedeului de extracție cu sulfolan a hidrocarburilor aromatice aparține firmei Shell, instalația industrială fiind realizată de firma UOP. Faza de obținere a benzenului și a toluenului prin disproporționarea fracției aromatice C_9 a fost realizată tot de firma UOP după procedeul Tatoray. Alte două instalații, una, tip Parex, pentru recuperarea *p*-xilenului de înaltă puritate și cealaltă, tip Isomar, pentru reizomerizarea etilbenzenului și xilenilor reziduali au fost realizate, după licențe UOP, de către aceeași firmă. În complex se includ și instalații de fracționare a unor produse intermediare.
Proiectul Quilu concretizează cel de-al patrulea complex petrochimic realizat după licența UOP în R. P. Chineză. Celelalte trei complexe sînt amplasate la Yan Shan, Tianjin și Shanghai. Al cincilea complex este în construcție în localitatea Nanging.

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 9, 1988, p. 25.

G.M.

Fabricația acidului sulfuric și protecția mediului

În industria chimică din S.U.A. se cheltuiește, raportat la volumul vînzărilor, de două ori mai mult decît la firmele cu același profil de fabricație din Europa Occidentală și de 3 ori mai mult decît la firmele similare din Franța, pentru protecția mediului înconjurător.

În R. F. Germania, acidul sulfuric joacă un rol deosebit în industria și economia acestei țări. Cantități mari de acid sulfuric sînt folosite la fabricarea acidului fosforic (intermediar în industria îngrășămintelor chimice cu fosfor), la obținerea detergenților, a săpunurilor și a bioxidului de titan. Alături de aceste domenii principale de utilizare, acidul sulfuric este necesar la obținerea sulfatului de aluminiu, a acidului hidrofluorhidric, a acidului boric și a sulfatului de sodiu. Nici una din aceste utilizări nu reprezintă mai mult de 1% din totalul cantității de acid sulfuric destinat consumului în sectorul îngrășămintelor chimice. De exemplu, în anul 1987, în R. F. Germania, au fost consumate 3,65 mil. t acid sulfuric. Concomitent cu obținerea acidului fosforic, acidul sulfuric este folosit și la fabricarea monosuperfosfatului și sulfatului de amoniu. Consumul de acid sulfuric pentru obținerea monosuperfosfatului (SSP) a scăzut de la 234 000 t/an în 1986, la 124 000 t/an în 1987. Declinul producției de SSP reflectă accentuarea tendinței din Europa Occidentală de a recurge la triplusuperfosfat (TSP) sau la rocă partial acidulată pentru obținerea de compounduri și amestecuri destinate agriculturii.
Cererea totală de acid sulfuric necesar fabricării SSP și a sulfatului de amoniu (AS) a scăzut cu mai mult de 40%. Se evidențiază tendința de scădere, în viitor, a consumului de acid sulfuric pentru producția de acid fosforic, ca urmare a amplificării exploatării și valorificării rocii fosfatice în țările din nord-vestul Africii. Aceste țări sînt ideal amplasate pentru a oferi țărilor din Europa Occidentală surse ieftine de acid fosforic. Nu sînt de așteptat, pe termen scurt, închideri de instalații de mare capacitate, de acid fosforic în țările din Europa Occidentală, dar unele instalații, de capacitate mai mică, din Belgia, Olanda, Italia, Spania, Suedia, Marea Britanie și R. F. Germania pot fi închise din motive de eficiență economică nesatisfăcătoare, dar și din motive de protecție a mediului înconjurător.
Măsurile de combatere a poluării, luate de țările din Europa Occidentală, în ultimii ani reprezintă un factor puternic ce va determina viitorul unora din instalațiile chimice din această zonă geografică. Industria acidului sulfuric este una din acele sectoare de activitate industrială a cărei supraviețuire se găsește sub incidența măsurilor de protecție a mediului înconjurător, sub presiunea exercitată de mișcări cu caracter ecologic și de partide politice. Ca urmare a presiunilor exercitate asupra industriei în scopul reducerii emisiilor poluate, în ultimii 10 ani, în R. F. Germania, gradul de poluare a Rinului a scăzut cu 90%. Modernizarea tehnologiei de obținere a bioxidului de titan poate fi pusă tot în legătură cu necesitatea protecției mediului ambiant. În anul 1987, consumul de acid sulfuric destinat industriei de obținere a TiO_2 a fost de 600 000 t. De reținut că există o cerere susținută de pigmenți pe bază de bioxid de titan, mai ales pentru domeniile construcției de locuințe și al construcțiilor de mașini. Satisfacerea acestei cereri nu se mai face prin tehnologii bazate pe acid sulfuric și pe cele ce folosesc clor.
Producerea de TiO_2 cu ajutorul acidului sulfuric a devenit un procedeu tehnologic indezirabil în țările din Europa Occidentală din motive ecologice evidente: la obținerea unei tone de bioxid de titan rezultă și 8 t acid sulfuric diluat (rezidual). Pînă acum cîțiva ani, acest acid era deversat în Marea Nordului, dar din anul 1989, se interzice deversarea unor astfel de reziduuri în efluenții naturali. Deci, pentru producătorii de bioxid de titan nu sînt decît două posibilități de a rămîne pe piața TiO_2: conversia tehnologiilor la utilizarea clorului sau reciclarea acidului sulfuric rezidual.

Sulphur, nr. 198, 1988, p. 17.

G.M.

Materiale pure pentru telecomunicațiile prin fibre optice

Patru fibre optice (nucleul cablului denumit TAB 8) leagă astăzi Europa de S.U.A. Această a 8-a linie de legătură transatlantică submarină, care va fi pusă în funcțiune la 15 nov. 1989, marchează sfîrșitul cablului coaxial în legăturile la mare distanță. Asigurînd transmiterea a 40 000 de conver-

Tabelul 1

ESTIMAREA CERERII DE PRODUSE CHIMICE, POLIMERI ŞI PRELUCRATE DIN POLIMERI, ÎN PERIOADA 1985—2000, PE PLAN MONDIAL ŞI ÎN UNELE ŢĂRI DEZVOLTATE INDUSTRIAL

Obiectul prognozei, orizontul de timp şi sfera de cuprindere	Nivelul prognozat	Autorul prognozei sau sursa bibliografică
1	2	3
A. Produse chimice de bază		
Metanol, 1995, Arabia Saudită	Consumul creşte anual cu un ritm de 7%	SABIC
Sodă caustică, 1990, Arabia Saudită	Consumul creşte anual cu 1%	SABIC
B. Alte produse chimice		
Fibre carbon, 1987—1992, S.U.A.	Consumul va creşte de la 4 mil. lb la 9 mil. lb.	Hercules Inc.
Materiale ceramice, 1992, Europa Occidentală	Creşterea anuală a consumului în perioada 1986—1990 va fi de 7—30%	Industrial Aids Ltd-Anglia
Ceramică avansată, 1995, mondial	Cererea va creşte cu 18,6% anual, ajungînd la 24,5 mrd. dolari în anul 1995, faţă de 12,2 mrd. dolari în anul 1991	Freedonia Group S.U.A.
Bioxid de titan, 1990, mondial	Cererea creşte cu 2% anual	Chemische Industrie, nr. 5, 1986, p. 343
Uleiuri lubrifiante auto, 1992, S.U.A.	Consumul în anul 1987 a fost de 1,4 mrd. dolari, în 1992 va ajunge la 1,5 mrd. dolari.	Kline & Fairfield Co., S.U.A.
Lubrifianţi 1992, S.U.A.	Cererea anuală creşte cu 1% între 1987—1992, cei speciali vor creşte cu 3% în aceeaşi perioadă	Kline Co—S.U.A.
Produse biotehnologice, 2000, mondial	Volumul anual al produselor biotehnologice: 1993 3,4 mrd. dolari 1998 13,2 mrd. dolari 2000 65,0 mrd. dolari	Chemische industrie, nr. 7, 1988, p. 38
C. Polimeri		
PVC, 1995, mondial	Cererea va creşte cu 2—3%, ajungînd la 18,4 mil. t în anul 1995	SABIC
Polistiren, 1995, mondial	Cererea creşte cu 2,5—3,5% anual	SABIC
Polietilenă liniară, 1995, mondial	Cererea va creşte cu 9—10% anual, reprezentînd în anul 1995, 43% din totalul polietilenei	SABIC
Polietilenă de joasă densitate, 1995, mondial	Cererea creşte cu 1,0—1,5% anual	Freedonia Group
Materiale polimerice compozite, 2000, S.U.A.	Producţia va creşte de la 1,6 mrd. dolari în anul 1987, la 10,0 mrd. dolari în anul 2000	National Bureau of Standards — S.U.A.
Cauciuc nitrilic, 1995, S.U.A.	Creşterea consumului cu 9% anual	Goodyear Chemical Div. — S.U.A.
Răşini termorigide, 1992, S.U.A.	Cererea creşte cu 3,4% anual	Hydrocarbon Processing, iunie 1988, p. 19
Tehnopolimeri, 1990, Europa Occidentală	Producţia va creşte cu 11% anual	Industrial Aids Ltd. — Anglia
Polipropilenă, 1995, Europa Occidentală	Ritm mediu anual de creştere de 5—6% în perioada 1992—1995	Hydrocarnon Processing, august 1988, p. 23
Total polimeri, 2000, S.U.A.	Ritmul mediu anual de creştere de 3%	Chem. Systems — S.U.A.

Tabelul 1 continuare

1	2	3
Materiale compozite, 1996, țările nesocialiste	Ritmul mediu anual de creștere de 9—10%. În anul 1996 se va ajunge la un consum de 1,4 mil.t	R.T.M. Kossof și Associates Inc., S.U.A.
Polipropilenă, 1995, mondial	Ritmul mediu anual de creștere a necesarului, de 5%, pînă în anul 1995	PROMT, iulie 1987
ABS, 1990, mondial	Ritmul mediu anual de creștere a necesarului, de 4,2%, în perioada 1985—1990	Materie Plastiche ed Elastomeri, martie 1987
Tehnopolimeri, 1995, mondial	Ritmul mediu anual de creștere a consumului va fi de 8—15% în perioada 1985—1995	Materie Plastiche ed Elastomeri, sept. 1986
Poliacetali, 1990, mondial	Ritmul mediu anual de creștere a consumului, de 9%. Consumul crește de la 250 mii t în anul 1987, la 365 mii t în anul 1990	Plastics World, iulie 1987
Materiale compozite cu polimeri speciali, 2000, mondial	Ritmul mediu anual de creștere, de 16%. în perioada 1990—2000. În anul 2000 valoarea producției va fi de 12 mrd, dolari, față de 1,3 mrd. dolari în 1984	Kline Co — S.U.A.
	D. Polimeri, pe domenii de utilizare	
Polimeri pentru folii, 1992, S.U.A.	Consumul crește cu 3,3% anual, ajungînd la 10 mrd. lb	Freedonia Group — S.U.A.
Polipropilenă pentru folii, 1990, mondial	În anul 1990, necesarul de polipropilenă va fi de 1 mil. t, din care 60% vor fi folii biorientate	Modern Plastics International, ianuarie 1987
Polietilenă pentru folii etirabile și retractibile, 1990, O.E.C.D.	Triplarea producției în intervalul 1985—1990	Frost & Sullivan — S.U.A.
Polimeri pentru substituirea metalelor în domenii de înaltă tehnicitate, 2000, S.U.A.	În anul 1987 circa 8% din cantitatea de metal a fost substituită; în anul 2000 se va ajunge la o substituire de 20—50%	DuPont — S.U.A.
Polimeri pentru producția de folii, 1995, S.U.A.	Ritmul mediu anual de creștere a cererii de polimeri este următorul: — PEJD — 2,8% — polietilenă liniară — 7,8% — PEID — 5,9% — PP — 4,8% — Celofan — 3,1% Perioada de referință; 1985—1995	PROMT, decembrie 1986
Poliestertereftalat pentru ambalaje, 1993, Japonia	Ritmul mediu anual de creștere a cererii va fi de 10% în perioada 1987—1993	Plastics World, august 1987
	E. Produse prelucrate din materiale plastice	
Repere din materiale plastice în construcția unui autoturism în S.U.A.	— 135 kg pînă în anul 1990, — 8% din greutatea unui autoturism, în anul 1987, — 20% din greutatea unui autoturism, în anul 1992, — dublarea cantității de polimeri siliconici per autoturism, în perioada 1987—1992	Chemical Week, oct. 1986; Caoutchoucs et Plastiques, aug./sept. 1987
Ambalaje din materiale plastice pentru produse alimentare, 1993, S.U.A.	Ritmul mediu anual de creștere a cererii de ambalaje va fi de 16,7% în perioada 1988—1993	Technomic Co. S.U.A. Business Communication Co. — S.U.A.
Butelii din materiale plastice tip barieră destinate industriei alimentare, 1990, S.U.A.	În anul 1985 s-au realizat 300 mil. buc., în anul 1990 se va ajunge la 3,2 mrd. bucăți	Phillip Townsend Associates — S.U.A.

G.M.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Ambalaje din folii polimerice tip barieră, 1990, Europa Occidentală	Ritmul mediu anual de creştere a necesarului este de 15% în perioada 1986–1990.	Phillip Townsend Associates – S.U.A.
Repere din materiale plastice în construcţia unui avion civil, 1990, S.U.A.	30–40% din greutatea avionului pînă în anul 1990	Plastics World, mai 1986
Ţevi din materiale plastice pentru construcţii civile şi industriale, în S.U.A.	Ritmul mediu anual de creştere a necesarului de 4,2%, în perioada 1985–1991	Plastics World, ianuarie 1987
Uşi şi rame pentru ferestre confecţionate din materiale plastice, în S.U.A.	Ritmul mediu anual de creştere a necesarului, de 19% anual	Vinyl Window and Door Institute – S.U.A.
Repere din materiale plastice în construcţia frigiderelor, în S.U.A.	Ritmul mediu anual de creştere a necesarului, de 2–3%, în perioada 1985–1990	Plastics World, mai 1986
Folii poliesterice pentru acoperit paletele de transport pentru mărfuri scumpe	Ritmul mediu anual de creştere a necesarului este de 8%	Chemische Industrie, nr. 5, 1987, p. 88
	F. Aditivi, coloranţi, plastifianţi etc.	
Aditivi pentru materiale plastice, S.U.A.	Ritmul mediu anual de creştere a necesarului, de 3,4%	Freedonia Group – S.U.A.
Materiale de armare pe bază de fibre de carbon, S.U.A.	În perioada 1983–1988 cererea a crescut de la 4, la 9 mil. lb	Hydrocarbon Processing, sept. 1988, p. 23

saţii simultane, TAT 8 multiplică, practic, de 8 ori capacitatea deja instalată. Realizarea acestei legături, la un cost global de 2 mrd. FF, constituie o premieră mondială. Înaintea realizării ei au fost instalate numai cîteva cabluri optice, de capacitate medie, în special între Marea Britanie şi Belgia, iar în anul 1986, între Corsica şi Continent.

Societatea americană ATT a echipat şi amplasat (pozat) cea mai mare parte a traseului TAT 8 (care este de 5 828 km); Marea Britanie şi Franţa au realizat, la rîndul lor, tronsoanele de 518 şi 350 km, aferente legăturii la teritoriul lor. În prezent, există patru consorţii în lume, capabile să ofere pieţei cabluri din fibre optice pentru comunicaţii la distanţe mari: ATT, firma britanică STC, consorţiul japonez NEC-Fujitsu şi firma franceză Submarconi.

Realizarea legăturii TAT 8 a fost posibilă datorită progreselor tehnologice înregistrate în trei puncte nodale ale transmisiei la distanţă prin fibre optice: laserele emiţătoare, diodele receptoare şi calitatea fibrei. Pînă în prezent, nivelul caracteristicilor calitative era prea scăzut pentru a autoriza un program de anvergura celui al TAT 8, unde se cerea o distanţă mare între două regenerări ale semnalului. Dar, distanţele scurte măresc mult costul ansamblului. Noile circuite opto-electronice dezvoltate de firma Marcousis şi de firma Alcatel-CIT au permis să se amplaseze repetitoarele la 70 km. Laserele care echipează sistemul TAT 8 sînt de tip cablu îngropat (ruban entereé) cu emisie în IR (1,0 μ). Realizarea lor necesită o uzinare chimică a cablului la dimensiuni foarte reduse (1,5–2,0 μ), într-un suport de fosfură de indiu, operaţie ce permite concentrarea energiei optice şi creşterea randamentului laserului.

Pentru funcţia de detecţie (recepţionare), firma Alcatel–CIT furnizează diode pe bază de fosfură de indiu pe care s-a depus un strat subţire de Inga (arseniură de indiu şi galiu), material caracterizat printr-un coeficient de absorbţie foarte bun. Dificultatea producerii acestor componente constă în conceperea şi operarea tehnologiilor de epitaxie, de gravură şi de difuziune.

Pentru a produce fibră optică *monomodă*, care echipează sistemul TAT 8, firma franceză CLTU (filiala lui Câbles de Lyon) foloseşte o linie de fabricaţie tip „sală albă", care recurge fie la depunerea chimică în fază de vapori, fie la depunerea chimică modificată în stare de vapori. Aceste tehnologii permit să se realizeze straturi mai subţiri de 10 μ şi un indice de refracţie bine controlat. Echipa de la firma franceză Câbles de Lyon a avut nevoie de trei ani pentru a dezvolta echipamentul necesar şi a căpăta experienţa corespunzătoare spre a fi recunoscută pe plan mondial.

În următorii 5 ani, TAT 8 va prelua traficul telefonic din zona Atlanticului de Nord. Aceasta nu împiedică inginerii să conceapă, deja, TAT 9 prevăzut a fi funcţional în anul 1992; distanţa dintre două puncte emiţătoare va atinge, în acest caz, 120 km, la o capacitate dublă de convorbiri simultane, ceea ce reprezintă 560 mil. biţi/s.

L'Usine Nouvelle, oct. 1988, Technologies, p. 15

G.M.

Prognoza cererii unor produse chimice

Pentru perioada 1990–2000 se găsesc în literatura de specialitate evaluări ale cererii (consumului) de polimeri, produse chimice, produse prelucrate polimerice etc., care ar putea da indicaţii despre evoluţia producţiei şi ofertei, a deplasărilor tehnologice în prelucrarea unor polimeri, despre priorităţile în dezvoltarea unor clase de produse faţă de altele. Tabelul 1 prezintă în mod succint unele estimări, lăsînd să se întrevadă o amplificare a producţiei chimice în continuare. Volumul producţiei şi structura acesteia vor fi marcate de un proces dublu de substituire: se înlocuiesc, în continuare, materialele tradiţionale, cu polimeri de mare tonaj, şi sînt substituite, la rîndul lor, materialele polimerice de mare tonaj, cu altele, cu proprietăţi speciale, de tonaj mediu şi mic. Din rîndul acestora din urmă, se remarcă dinamica vie a dezvoltării tehnopolimerilor.

• tehnico-științifice

Procedeul Syngas de gazeificare a hidrocarburilor

Procedeul constă în gazeificarea unei game largi de hidrocarburi cu oxigen sau aer și abur. Principalele gaze obținute, H_2 și CO, pot fi chimizate, în continuare, obținîndu-se H_2, CH_3OH, NH_3, produse de oxosinteză, gaz combustibil sau pot fi folosite la reducerea directă a minereurilor metalice feroase și neferoase. Procedeul Syngas este adecvat prelucrării hidrocarburilor grele, ca de exemplu reziduul de la cracarea catalitică și asfaltul de la procesele de prelucrare în vacuum a țițeiului.

În cadrul fluxului tehnologic, materia primă este introdusă, inițial, într-un omogenizator în care aglomeratul de cărbune conținut în hidrocarbură este separat sau dispersat. După această operație, materia primă, cu viscozitate de 100 cSt, se atomizează în reactor. Tipul de arzător folosit în această fază este astfel conceput, încît să aibă performanțe ridicate și o perioadă garantată de funcționare cît mai lungă.

Agentul de gazeificare este oxigenul (95,0—99,5% puritate) sau aerul; se poate adăuga abur sau CO_2 pentru a se obține raportul impus C/H în gazul de ieșire. Reacțiile chimice tipice procesului de gazeificare se produc fără catalizatori. Din masa materiei prime, 0,5—2,0% se transformă în cărbune. Presiunea de funcționare a reactorului este de 925 psig.

Gazul produs ca urmare a procesului de gazeificare trece printr-un schimbător de căldură, de unde rezultă abur saturat, la presiunea de 1500 psig. În continuare, gazul este dirijat la un separator de șlam, după care este răcit și spălat pentru separarea suspensiilor solide și lichide.

Șlamul separat este aglomerat într-o instalație tip Shell Naphta. Sînt în funcțiune 148 instalații, licența aparținînd firmei Shell.

Hydrocarbon Processing, aprilie 1988, p. 77.

G.M.

Desulfurarea gazelor de ardere cu ajutorul bacteriilor

Bacteriile care se folosesc în prezent la tratarea apelor acide din mine, descoperite în anul 1947, sînt utilizate și în procedeul Bio—SR de tratare a gazelor sulfuroase din industria chimică și din rafinăriile de petrol. Prima instalație industrială realizată conform acestui procedeu a fost pusă în funcțiune în anul 1984. Procedeul și-a dovedit eficiența în cazul tratării gazului rezultat din instalațiile Claus.

Descrierea procedeului. O soluție de sulfat feros vine în contact cu gazul rezidual într-un absorber; soluția absoarbe hidrogenul sulfurat și-l oxidează, ulterior, la sulf elementar, iar sulfatul feric format este redus la sulfat feros, conform reacției:

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow S + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4$$

Sulful elementar se îndepărtează din sistem cu ajutorul unui separator. Soluția rezultată este dirijată într-un bioreactor unde bacteriile oxidează fierul, la sulfat feric, după reacția:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + 0{,}5\,O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Soluția de sulfat feros se recirculă la absorber și ciclul se reia. Se evidențiază faptul că în acest ciclu închis nu se degradează soluția de sulfat feros, nu apar deșeuri din proces și nu sînt necesare produse chimice pentru regenerarea soluției.

Echipamentul necesar. Pot fi utilizate foarte multe tipuri de utilaje, ca de exemplu, scrubere cu jet, coloane cu bule, turnuri cu umplutură etc. Separarea sulfului elementar poate fi făcută prin filtre presă, topitoare de sulf, site mecanice.

Procedeul Bio—SR se desfășoară la *p*H 2. Oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+}, la un *p*H scăzut, operație dificilă în cadrul procedeelor chimice convenționale, este realizată cu ajutorul bacteriilor. Bioreactorul poate funcționa în strat fix sau fluidizat.

Aplicații industriale. Prima utilizare industrială a procedeului descris datează din anul 1984, instalația corespunzătoare acestui procedeu fiind amplasată la Uzinele, de la Kosaka, ale firmei Barium Chemicals Ltd., din Japonia; condițiile de funcționare ale acestei instalații sînt prezentate în tabelul 1. Pornindu-se de la o concentrație de 70% a H_2O în gazele care se tratează, s-a ajuns în final la o puritate de 10 p.p.m. și chiar mai puțin. Randamentul de recuperare a H_2S este de 99,9%.

Firma Barium Chemicals produce lunar 150 t sulf, pe care-l vinde ca materie primă pentru obținerea acidului sulfuric. Sulful se separă cu ajutorul unui filtru presă. Materialele de construcție pentru utilaje sînt bazate pe oțel carbon protejat cu cauciuc, pentru faza de absorbție, și cu materiale plastice, la restul instalației și traseelor tehnologice. Cea de-a doua aplicație comercială a desulfurării gazelor reziduale cu ajutorul bacteriilor se concretizează printr-o instalație industrială, care se construiește în localitatea Keihin și aparține firmei Nippon Kohan. H_2S (maxim 96%, minim 0,0% în compoziția gazului rezidual) va fi îndepărtat pînă la o concentrație finală de mai puțin de 10 p.p.m. în gazul tratat. Bioreactorul va funcționa în pat fix.

Tabelul 1

PRINCIPALII PARAMETRI TEHNOLOGICI AI PROCEDEULUI BIO-SR, ÎN INSTALAȚIA FIRMEI BARIUM CHEMICALS LTD.

Parametri	Valoare
Debit de gaz, Nm^3/h	200
Debit de sulf, t/zi	5
Puritatea sulfului, %	99,98
Compoziția gazului rezidual (intrare), %;	
— H_2S	70
— CO_2	20
— H_2O	20
Compoziția gazului după tratare, p.p.m.	
— H_2S	sub 10
Randamentul recuperării hidrogenului sulfurat, %	99,99
Tipul absorberului	scruber cu jet în pat
Tipul bioreactorului	fluidizat

Instalație demonstrativă pentru procedeul BIio—SR. Se tratează gazele reziduale dintr-o rafinărie japoneză; instalația pilot-demonstrativă care prelucrează gazele provenite de la o instalație Claus, are parametrii de operare identici cu cei prezentați în tabelul 2. Randamentul de recuperare a H_2S ajunge la 99,99%. Concentrația H_2S în gazul tratat se menține, obișnuit, sub 10 p.p.m. Dacă gazul rezidual provine de la o instalație de tratare cu amine, randamentul de recuperare a H_2S ajunge la 99,5%.

Tabelul 2

PARAMETRII DE OPERARE AI UNEI INSTALAȚII DEMONSTRATIVE DE SEPARARE A H_2S DIN GAZELE REZIDUALE ALE UNEI INSTALAȚII CLAUS

Parametri	Gaz de la spălarea cu amine (comparație)	Gaz de la instalația Claus
Conținut de H_2S:		
— în gazul de tratare, %	0,4—1,9	85—93
— în gazul tratat, p.p.m.	10—20	0—10
Concentrația H_2S rezultat, %	99,5	99,9
Tipul absorberului	scruber cu jet	scruber cu jet
Tipul bioreactorului	pat fix	pat fix

Diversificarea aplicațiilor. Procedeul *Bio—SR* poate fi aplicat la diferite fluxuri de gaze, în scopul încadrării emisiilor de noxe sub limita prevederilor guvernamentale. Astfel, procedeul biologic de tratare a gazelor cu conținut de H_2S se aplică la: recuperarea sulfului din gazele reziduale din rafinăriile de petrol și din instalațiile de tratare a gazelor naturale; tratarea gazelor rezultate de la instalațiile de prelucrare a nisipurilor petrolifere; tratarea gazelor provenite de la centralele energetice bazate pe energie geotermală; tratarea gazelor sulfuroase provenite din instalațiile din industria chimică, ca de exemplu, cele rezultate la obținerea sărurilor de bariu; purificarea CO_2-înaintea utilizării acestuia în industria alimentară (băuturi nealcoolice).

Aspecte economice. Costurile totale, necesare îndepărtării H_2S din gazele reziduale, corespunzătoare procedeului cu chelați de fier și procedeelor Stretford și Bio—SR, au fost estimate pe baza unei capacități unitare de separare a 5 t/zi H_2S provenit de la o instalație energetică geo-termală. Costurile pentru procedeul Bio—SR au fost estimate în condițiile datelor de intrare și ieșire stabilite în tabelul 3. După cum rezultă (tabelul 4), costul pentru procedeul Bio—SR de purificare a gazelor reziduale reprezintă circa 50% din cel aferent procedeelor convenționale.

Principalele avantaje ale procedeului Bio—SR sînt următoarele: randament ridicat de separare la H_2S, care poate ajunge la 99,99%; cheltuieli de exploatare mai reduse (față de procedeul de spălare a gazelor reziduale cu soluție de NaOH, procedeul Bio—SR nu necesită decît 30% din cheltuielile de exploatare ale acestuia); nu sînt necesari catalizatori scumpi sau produse chimice pentru faza de oxidare; temperaturile de lucru nu sînt ridicate; nu sînt generate deșeuri de fabricație; întreținere ușoară și exploatare fără dificultăți; selectivitate ridicată a separării H_2S din gazele reziduale chiar în prezența CO_2; puritate ridicată a sulfului separat, care poate ajunge la 99,98%; coroziunea echipamentului nu apare ca problemă de exploatare.

Hydrocarbon Processing, **67**, nr. 5, 1988, p. 76-D.

G.M.

Tabelul 3

CONDIȚIILE NECESARE COMPARĂRII COSTURILOR TRATĂRII GAZELOR PROVENITE DE LA O CENTRALĂ ENERGETICĂ GEOTERMALĂ, CU PUTEREA DE 500 MW

Parametri	Mărime
Debitul gazelor de alimentare, Nm^3/h	3000
Compoziția gazului, %	
— H_2S	5
— CO_2	95
Randamentul separării H_2S, %	90
Sulf recuperat, t/zi	4,63

Reducerea cantității de nitrați și uree din apă cu ajutorul bacteriilor

În scopul reducerii conținutului de nitrați din apa potabilă, la Universitatea din Stutgart s-a cercetat posibilitatea transformării NO_2^-/NO_3^- la azot. Nitrații conținuți în apa potabilă sînt transformați în corpul uman, în nitriți, care se presupune că ar fi cauza deficienței de oxigen la copii și a cancerului la adulți. Tratamentul de denitrificare a apei potabile în prezența bacteriilor *Pseudomonas* se realizează după următoarea schemă:

$$NO_3^- \rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O + HO^- \quad (1)$$

Pentru dezvoltarea bacteriilor poate fi folosită orice sursă naturală de carbon. Principala problemă pe care o pune acest substrat natural, organic, constă în faptul că nu este în întregime asimila de bacterii, rămînînd ca subprodus cu caracter toxic, solubil în apă. În scopul rezolvării acestei probleme, a fost testată, ca substrat organic, o materie primă solidă formată dintr-un compound sintetic de tipul acidului politetrahidroxibutiric (PHB) care se introduce în reactor sub formă de așchii.

Bacteriile — în procesul lor de reproducere — formează un film de suprafața așchiilor, care asigură desfășurarea procesului de reducere chimică a nitriților, fără a se impurifica apa. Acest sistem se așteaptă să aibă o largă răspîndire în viitor.

În India, ureea este mult utilizată, ca îngrășămînt chimic, în agricultură; cercetările întreprinse de Indian Farmers Fertilizer Cooperative (IFFCO) au constat în izolarea unei bacterii care să purifice apa cu conținut de uree sau de derivați ai acesteia. Mecanismul de acțiune al acestei bacterii presupune mai întîi hidroliza ureei la amoniac, reacție care are loc printr-un mecanism ureolitic:

$$H_2NCONH_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3' \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NH_3 + CO_2 \quad (2)$$

În experimentările făcute în India s-a folosit bacteria *Bacillus sphericum* care a transformat pînă la 88,5% din cantitatea de uree conținută în apă, timp de 72 h.

Amoniacul rezultat din reacția (2) este oxidat la nitrat cu ajutorul bacteriilor *Nitrosomonas* și *Nitrobacter*, conform reacțiilor:

$$2NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+ + 2H_2O \quad (3)$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- \quad (4)$$

Nitratul rezultat din reacția (4) este redus în continuare după mecanismul propriu reacției (1).

Cercetările programate pentru această etapă au ca obiectiv, stabilirea parametrilor de proces (*p*H, temperaturi, timp de reacție etc.), necesari fazei industriale de depoluare a apei contaminate cu nitrați și nitrați.

Nitrogen, nr. 173, 1988, p. 30

G.M.

Tabelul 4

COSTURI COMPARATIVE DE SEPARARE A H_2S DIN GAZE REZIDUALE

Parametri	Procedeu de separare a H_2S:			
	chelați de fier		Stretford	Bio-SR
Valoarea *p*H	6,5	8,5	8,5	2,0
Consum de produse chimice, kg/zi:				
— chelați de fier	380	480	—	—
— acid metavanadic	—	—	25	—
— acid tartric	—	—	40	—
— ABA	—	—	42	—
— sulfat feros	—	—	—	850
— NaOH	21	990	900	—
Apă, m^3/zi	3,7	12	12	
Energie electrică, kWh	273	273	358	204
Deșeuri din proces, m^3/zi	0,0	8,4	8,4	0,0
Investiții de capital, mil. dolari	1,8	1,8	2,13	1,7
Costuri de exploatare și fixe, dolari/kg H_2S separat	0,83	1,11	0,92	0,45

Căi de modernizare a instalațiilor de uree

Realizarea unei instalații noi de uree necesită cheltuieli mari, iar prețul actual al ureei nu justifică noi investiții în acest domeniu. Pe de altă parte, în economiile naționale se cer cantități din ce în ce mai mari de uree; soluția care pare a fi cea mai bună în această problemă de producție-investiție este modernizarea instalațiilor existente. Modernizarea instalațiilor de uree presupune următoarele avantaje: creșterea capacității de producție; reducerea consumului de utilități și de materii prime; reducerea poluării; reducerea costurilor de între-

ținere; creșterea randamentelor de transformare; reducerea necesarului de forță de muncă; îmbunătățirea calității produselor.

Creșterea capacității de producție. În general, este economic avantajos ca instalațiile de uree să fie exploatate la capacitatea proiectată; cantitatea de uree în plus se va produce la costuri mai mici datorită reducerii costurilor fixe (amortizare, administrație, personal etc.). Trebuie menționat, însă, ca exploatarea la capacitate a unei instalații are și aspecte negative, ca, de exemplu, costuri de întreținere mai ridicate, poluare mai puternică a mediului înconjurător, calitate mai slabă a produselor.

În cazul instalațiilor de uree, creșterea capacității de producție presupune asigurarea materiilor prime de tipul CO_2 și NH_3, care pot fi elemente restrictive pentru procesul de extindere a potențialului de fabricație. Dacă aprovizionarea cu materii prime este asigurată rămîn de verificat: compresorul de bioxid de carbon, utilajele dinamice, schimbătoarele de căldură, sistemul de vacuumare etc.

Compresorul de CO_2 este calculat pentru a funcționa în cele mai nefavorabile condiții de presiune și temperatură, avînd, de cele mai multe ori, rezerve de debit de 5—15% față de valorile nominale. Pentru mărirea debitului, de exemplu cu 20%, este necesară creșterea presiunii CO_2 în zona de aspirație a compresorului folosind pentru aceasta un ventilator. În orice caz, este necesară recalcularea (verificarea) unor părți ale compresorului ca de exemplu separatoarele, răcitoarele intermediare etc., care trebuie să corespundă noilor condiții de presiune debit și temparatură.

Pentru a obține creșteri de debit de 20—30%, este necesar să se facă modificări substanțiale la compresorul de CO_2 (shimbarea rotorului și a condensatorului de la turbină) care implică eforturi financiare însemnate.

Utilajele dinamice permit, în mod obișnuit, o exploatare cu pînă la 15% peste capacitatea nominală. Înainte de a lua decizii de mărire a capacității de lucru trebuie reținut că pompele pot fi montate și pot funcționa în paralel cu cele existente.

Schimbătoarele de căldură sînt proiectate, de cele mai multe ori, cu o rezervă de capacitate. Coeficientul de transfer termic, în cazul schimbătoarelor de căldură, crește proporțional cu creșterea debitului de gaz sau de lichid. Pe această bază se poate accepta, în general, o creștere a capacității de lucru cu cel puțin 15%. Pentru valori mai mari de 15%, trebuie înlocuit echipamentul, altfel acesta devine un loc de strangulare.

Sistemul de vacuumare prezintă, de asemenea, prin proiect, o anumită rezervă de capacitate, pentru solicitări cu 10% mai mari decît cea nominală. Peste 10%, apar fluctuații în calitatea produsului finit (sub forma conținutului de apă, a proprietăților de blocare în timpul depozitării). În acest ultim caz, trebuie modificat sistemul de vacuumare, prin montarea de ejectoare și/sau condensatoare, în paralel cu cele existente, sau prin înlocuirea celor vechi. Se poate realiza o oarecare creștere a eficienței funcționării prin curățirea suprafețelor prin care circulă apă, îmbunătățindu-se, astfel, coeficientul de transfer termic.

Se poate aprecia, în concluzie, că pentru a crește capacitatea instalației de uree cu pînă la 15% din capacitatea nominală nu este necesară modificarea compresorului de CO_2 și nici a sistemului de vacuumare.

Reducerea consumului de materii prime și de utilități tehnologice. Instalațiile vechi (de 10—20 de ani) fiind mai sensibile la reducerea costurilor variabile, vor avea prioritate în cadrul acțiunii de îmbunătățire a eficienței economice. Debitul de alimentare cu materii prime (NH_3 și CO_2) este limitat de disponibilitatea acestor componente. Reducerea consumului de materie primă înseamnă, în primul rînd, creșterea randamentelor, și reducerea pierderilor de NH_3 și CO_2 prin diverși efluenți din proces. De aceea, se acordă o atenție deosebită sistemelor de spălare cu apă a gazelor reziduale cu conținut de NH_3 și CO_2. Apa din aceste sisteme poate fi recirculată ca apă de alimentare a boilerelor, reducîndu-se, astfel, consumul de apă. Prin striparea CO_2 și NH_3 din apă se poate concepe o valorificare a acestor componente, dar instalațiile mai noi se caracterizează prin pierderi extrem de reduse de CO_2 și NH_3 în efluenții reziduali de proces.

CO_2 pierdut în compresor (2—3% din debitul total vehiculat în compresor) poate fi recuperat și recirculat cu cheltuieli minime făcute în acest scop.

Consumul de utilități se reduce prin adăugarea unor părți la echipament, care să aibă performanțe superioare, sau prin rezolvarea strangulărilor de capacitate din proces. Consumul de utilități nu crește proporțional cu creșterea capacității de producție.

Procese cu consum redus de energie. Reducerea consumului de energie în instalațiile de uree constă în recuperarea resurselor energetice reziduale și valorificarea lor. Aceasta presupune o analiză amănunțită a bilanțului termic și prevederea măsurilor de reducere la minimum a pierderilor de energie.

a. Recuperarea energiei din vaporii de presiune medie. Căldura de condensare a acestor vapori poate fi avantajos folosită la concentrarea soluției din secțiunea de joasă presiune pînă la o concentrație de peste 85%, înainte ca aceasta să fie adusă în faza de concentrare propriuzisă și apoi în cea de vacuum. Pentru aceasta, este necesar să se instaleze un condensator/evaporator, care să permită reducerea necesarului de energie termică cu aproape 200 kg abur/evaporator (sau preconcentrator). Adăugarea în schema tehnologică a acestui condensator, evaporator/ (sau preconcentrator) se regăsește în bilanțul apei din faza de presiune medie cu un debit suplimentar de 10 m³/tonă de uree, la un $\Delta T = 10^0C$.

Pentru aprecierea eforturilor financiare, în cazul unei instalații de uree cu capacitatea de 1500 t/zi, se poate accepta o valoare a investițiilor de 0,4 mil. dolari, care se amortizează în mai puțin de un an, prin reducerea consumului de abur și apă, la un preț al aburului de 7 dolari/t.

b. Preîncălzirea amoniacului cu ajutorul condensatului de abur (cu presiunea de 4,5 bari și debitul de 80 kg/t de uree) provenit de la faza de carbamat.

c. Preîncălzirea carbamatului din faza de presiune medie. Cantitatea de abur obținut în condensatorul de carbamat poate fi mărită prin preîncălzirea carbamatului reciclat din faza de presiune medie. Aceasta se realizează prin folosirea condensatului de proces provenit din blazul coloanei de distilare din faza de tratare a apei reziduale. În acest fel, consumul de abur poate fi mărit cu aproximativ 50 kg/tona de uree.

d. Recuperarea căldurii vaporilor din faza de joasă presiune. Prin creșterea ușoară a presiunii de exploatare din coloana de tratare a apei, este posibil să se condenseze vaporii supraîncălziți, împreună cu vaporii proveniți din faza de joasă presiune. În acest caz, amoniacul poate fi preîncălzit la 100°C rezultînd o cantitate suplimentară de abur de joasă presiune (4,5 bari) corespunzînd la aproximativ 130 kg/tona de uree.

e. Obținerea aburului din condens. Condensatul provenit de la coloana de tratare a apei reziduale (după ce carbamatul a fost încălzit la presiune medie) și condensatul provenit de la schimbătoarele de căldură (dacă nu a fost folosit la preîncălzirea NH_3) se expandează la presiunea atmosferică, pentru a genera abur, care poate fi folosit în sistemul de ejectare sau în secția a doua a sistemului de vacuumare.

f. Recuperarea căldurii de la răcitoarele intermediare ale compresorului de CO_2. Această sursă de căldură poate fi recuperată prin reciclarea condensatului și recuperarea căldurii aburului de presiune atmosferică, utilizabil după schema descrisă mai sus.

În rezumat, pentru instalațiile existente este necesar să se stabilească eficiența recuperărilor. Se evidențiază necesitatea recuperării căldurii din faza de presiune medie. Pe această bază, se recuperează aproximativ 200 kg abur/tona de uree, rezultînd, în final, o reducere a consumului de apă de răcire. Această recuperare este importantă, deoarece reprezintă, în același timp, o reducere a energiei totale consumate, o creștere a capacității sistemului de evaporare (în primul palier de vacuum) și o creștere a capacității sistemului de presiune medie (la nivelul absorberului de presiune medie și al condesatorului).

În funcție de condițiile proprii fiecărei instalații sau platforme industriale (de balanță generală de abur), este necesar să se stabilească relația cost-eficiență a modificărilor corespunzătoare reducerii consumului de abur; trebuie reamintit că timpul de recuperare a cheltuie-

lilor depinde de costul aburului și de condițiile de pe piața ureei.

Reducerea gradului de poluare. Rezolvarea problemei poluării în instalația de uree constituie o restricție pentru modernizarea procesului cu toate că instalația prezintă un potențial important de poluare. Principala modificare a instalațiilor existente constă în introducerea hidrolizei adînci, caz, în care consumurile specifice de HN_3 și CO_2 se reduc puțin, iar apa de proces poate fi reciclată ca apă pregătită pentru alimentarea boilerului.

Reducerea costurilor de întreținere. Înaintea luării deciziei de rezolvare a strangulărilor de capacitate din instalația de uree trebuie luate în calcul și cheltuielile de întreținere. Prin creșterea capacității instalației, toate mașinile vor fi exploatate la capacități maxime, ceea ce determină creșterea uzurii fizice și a cheltuielilor de întreținere. Se consideră că pînă la o creștere cu 15% a capacității de producție nu se face simțită majorarea cheltuielilor de întreținere.

Factorul hidraulic al instalației. Acest factor poate fi afectat negativ de creșterea capacității instalației. Din acest motiv se recomandă să se examineze cu atenție părțile instalației care au un efect negativ și cele care au efect pozitiv asupra acestui factor. Calculele, trebuie conduse atît asupra fiecărui utilaj în parte, cît și asupra ansamblului. Printre factorii care modifică hidraulica instalației se enumeră coroziunea, eroziunea și depunerile de reziduuri pe țevile schimbătoarelor de căldură sau pe conductele de transport.

Reducerea necesarului de forță de muncă. Modernizarea instalației de uree nu este, în mod normal, legată de reducerea forței de muncă, dar, în unele cazuri, poate există o dependență. Aceasta poate fi cazul instalațiilor vechi care au unele secții (cristalizarea, finisarea produselor) amplasate la distanțe relativ mari față de secția de bază și unde, prin modernizare, se poate reduce, într-o oarecare măsură, numărul de personal prin soluții alternative.

O altă posibilitate de reducere a personalului apare în cazul în care secția de fabricație a ureei este compusă din mai multe linii de fabricație, iar prin modernizare acestea sînt înlocuite cu mai puține linii sau cu o singură linie de fabricație.

Îmbunătățirea calității produsului. Teoretic, creșterea capacității de fabricație poate duce la reducerea nivelului calitativ al produsului.

Parametrii de calitate specifici ureei sînt următorii: conținutul de biuret; umiditatea materialului; rezistența mecanică a produsului și capacitatea de prăfuire; dimensiunea particulelor; mărimea temperaturii de la baza turnului de granulare.

Conținutul de biuret este afectat favorabil de creșterea capacității și nu constituie o problemă a procesului de modernizare.

Umiditatea produsului este strict legată de condițiile de exploatare din ultimul etaj al sistemului de vacuumare. Cantitatea de umiditate crește pe măsură ce valoarea vidului descrește și poate, uneori, să se modifice în sens negativ, la creșterea capacității instalației. De cele mai multe ori, capacitatea sistemului de vacuumare trebuie majorată în procesul de modernizare.

Rezistența mecanică și capacitatea de prăfuire sînt corelate cu conținutul de umiditate și condițiile de exploatare din turnul de granulare. Dimensiunile granulelor sînt dependente de temperatura de la baza turnului de granulare. Pentru a se evita creșterea temperaturii, este necesar să se revadă proiectul turnului. Reproiectarea lui poate duce și la îmbunătățirea rezistenței mecanice a granulelor de uree și la reducerea capacității de prăfuire în timpul depozitării și transportării produsului.

Hydrocarbon Processing, nr. 6, 1988, p. 59

G.M.

Procedeul cu reactor tubular AZF pentru fabricarea azotatului de amoniu

Tehnologia care utilizează un reactor tubular este bine cunoscută și mult utilizată un reactor tubular este bine cunoscută și mult utilizată la producerea fosfaților de amoniu și se utilizează, de asemenea, și la fabricarea sulfatului de amoniu. Recent, însă, societatea franceză CdF Chimie AZF a pus la punct extinderea acestui procedeu și în tehnologia de producere a azotatului de amoniu. În acest caz, utilizarea reactorului tubular, în comparație cu procedeele de neutralizare convenționale, are o serie de avantaje.

Există un risc foarte mic de explozie, deoarece volumul de reacție este mic (mai mic de 100 l pentru o capacitate de 1000 t/zi), și pentru că timpul de menținere este scurt, riscul de descompunere este virtual eliminat.

Se utilizează un echipament foarte simplu, care poate fi ușor automatizat și ușor controlat.

Datorită echipamentului simplu, cheltuielile de investiție și întreținere sînt scăzute. Astfel cheltuielile de investiție pentru o instalație cu reactor tubular cu o capacitate de 1 000 t/zi este numai jumătate din cele ale unei instalații echivalente, care utilizează procedeul de neutralizare convențional.

Un alt avantaj al acestui procedeu este flexibilitatea sistemului, datorită căreia viteza de producție poate fi variată cu un factor de 3, care în viitor va putea încă să fie mărit.

Caracteristica cea mai importantă a sistemului cu reactor tubular o constituie posibilitatea de a produce soluții de azotat de amoniu cu concentrații foarte mari. Astfel, dacă este necesar se pot obține soluții de 97% AN direct din acid azotic 63%, chiar fără preîncălzirea acidului azotic de alimentare.

Nitrogen nr. 175, sep.–oct. 1988, p. 21.

L.B.

Noi insecticide

Cercetătorii de la CNRS din Franța efectuează studii privind noi substanțe, alomonele, sintetizate de animale și de plante pentru a se apăra.

Lucrările au condus la descoperirea și punerea la punct, printre cele 500 de molecule testate, a numeroși compuși care funcționează ca insecticide, fungicide, repulsive etc.

Descoperirea unei toxine naturale emisă de o furnică constituie un exemplu interesant de colaborare chimie—biologie și de transfer de tehnologie spre industrie.

În veninul emis de aceste furnici s-au identificat 5 alcaloizi (heterociclii azotați, 3 derivați de pirolidină și 2 derivați de pirolină).

Acești compuși au fost sintetizați.

Deoarece chimiștii au sintetizat apoi și au măsurat activitatea insecticidă a aproximativ 500 de molecule asemănătoare substanțelor naturale, a fost necesară utilizarea a aproximativ 450 000 de insecte pentru testare. Datorită acestor lucrări, în prezent se pot stabili mai bine structurile și configurațiile chimice indispensabile pentru a conferi toxicitate acestor molecule.

Aceste noi insecticide s-au dovedit eficace contra multor specii de dăunători, cum sînt: muștele, fluturii, lăcustele, coleopterele, ploșnițele și acarienii. Din aceste cauze a crescut și interesul față de aceste substanțe, care pot avea utilizări industriale.

Informations Chimie nr. 294, mai 1988, p. 284.

L.B.

Un procedeu nou de protejare contra coroziunii

Societățile IMPHY și IMT National Fonge Europe au încheiat un acord în vederea colaborării în domeniul pulberilor metalice și al compactării izostatice la cald.

Scopul acestui acord este de a realiza în condiţiile cele mai bune acoperiri de aliaje anticorosive în interiorul pieselor cu forme complexe.

Din punct de vedere tehnic, principiul constă în plasarea pulberilor de aliaj de-a lungul pereţilor unei piese ce trebuie acoperite. Asamblarea astfel obţinută este plasată într-un loc de compactare izostatică la cald.

Sub acţiunea conjugată a căldurii şi a presiunii, pulberea de aliaj se compactează şi formează o acoperire fără porozitate pe partea internă a piesei tratate. Cele două materiale sînt legate între ele printr-un fenomen de sudare-difuziune care nu alterează nici una din proprietăţile acestor materiale.

Acest proceedeu de fabricare este util în cazul cînd realizarea unei piese masive din aliaj anticorosiv este prea costisitoare. De asemenea, se pot utiliza piesele duale cînd este necesar să se asocieze proprietăţile celor două aliaje.

Se poate astfel combina un oţel necostisitor, dar cu o limită mare de elasticitate, cu un strat rezistent la uzură, dar fragil. Prin acest procedeu se pot acoperi piese cu geometrii foarte complexe. Un alt avantaj important al acestui procedeu constă în faptul că după eliminarea conţinutului de pulberi, prin atac chimic, piesa poate fi utilizată aşa cum este, fără nici o prelucrare uzinală.

Astfel, vanele, robinetele, tuburile sau toate elementele metalice care trebuie să funcţioneze în mediu corosiv pot să-şi mărească considerabil durata de viaţă, prin acest procedeu.

Astfel, s-a măsurat rezistenţa la coroziune a unui aliaj Superimby 625 conform testului ASTM 6-28, care supune o piesă la acţiunea unei soluţii de 50% acid sulfuric fierbinte, timp de 120 h. Rezultatul acestui test a arătat că gradul de coroziune este de 0,6 mm/an.

Problemele de depozitare sau de transport al substanţelor corosive, cum sînt hidrocarburile, agenţii reducători, acizii sub tensiune sau alte substanţe cu acţiune fisurantă, pot fi rezolvate prin intermediul acestui procedeu.

Informations Chimie, nr. 294, mai 1988, p. 143.

L.B.

Un nou concept privind filtrarea pe cale uscată

În prezent materialele plastice poroase sau fritate se utilizaeză, în industrie, pentru filtrarea lichidelor şi a amestecurilor gaz/praf, pe cale uscată.

Filtrele echipate cu elemente de filtrare pe bază de materiale termoplastice fritate sînt utilizate, de puţin timp, pentru separarea prafurilor de toate tipurile, adăugîndu-li-se la suprafaţă un strat de impregnare din PTFE, care constituie un strat prefiltrant microporos, pe care prafurile nu se prind.

Acest procedeu de filtrare pe cale uscată prezintă interes, în special, cînd trebuie să se separe prafuri fine, deoarece prin folosirea acestor filtre se evită, în general, o filtrare secundară. Astfel se ating randamente de filtrare de pînă la 0,5 mg/m³, în funcţie de granulometrie, constituţie şi concentraţia prafurilor.

Datorită aptitudinii lor la mulaj, elementele de filtrare pot exista sub diferite conformaţii de suprafaţă, care sînt de 3 ori mai mari decît cele ale fibrelor tradiţionale din materiale textile.

Datorită economiei de suprafaţă, a volumului ocupat şi unei durate de viaţă superioare, prin folosirea acestor filtre se realizează o economie importantă de investiţii şi întreţinere.

Informations Chimie nr. 294, mai 1988, p.144.

L.B

cooperare-dezvoltare

Societatea Shell Nederland Raffinaderij BV a pus în funcţiune o nouă instalaţie pentru recuperarea sulfului, la Complexul de rafinare a petrolului de la Pernis.

Instalaţia, care a fost construită de societatea Comprimo, are o capacitate de recuperare a sulfului de 130 t/zi S şi utilizează procedeul de recuperare Claus. Prin introducerea noii instalaţii, capacitatea totală de recuperare a sulfului la Pernis va fi de 550–600 t/zi S.

Sulphur nr. 196, mai–iun. 1988 p. 13.

L.B.

A intrat în funcţiune instalaţia de producere a sulfatului de amoniu, cu o capacitate de 23 t/zi, de la Karlsruhe, R. F. Germania. Ea utilizează procedeul Walther, prin care gazele reziduale de la staţia energetică care conţin emisii sulfuroase sînt prelucrate direct, pentru a produce sulfatul de amoniu. Sulfatul de amoniu obţinut va fi utilizat intern ca îngrăşămînt.

Sulphur nr. 198, sep.–oct. 1988, p. 10.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfuric a intrat în funcţiune la uzinele chimice Kedainiai. Ea va mări producţia cu 60 000 t/an H_2SO_4, dar va reduce emisiile de bioxid de sulf la jumătate.

Sulphur nr. 198, sep.–oct. 1988, p. 10.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea superfosfatului simplu va intra în funcţiune la Amjhore, în India. Instalaţia are o capacitate de 206 000 t/an SSP şi a costat 4 mil. dolari.

Departamentul pentru îngrăşăminte din India are intenţia să mai construiască la Saladipura o instalaţie pentru producerea superfosfatului simplu, cu o capacitate de 132 000 t/an şi care este estimată să coste 15 mil. dolari.

Phosphor and Potassium nr. 158, nov.–dec. 1988, p. 7.

L.B.

Societatea Spie Batignolles din Franţa va construi în U.R.S.S., la Cerepoveţ, un nou concentrator de acid la instalaţia de acid superfosforic, cu o capacitate de 100 000t/an P_2O_5 Complexul de la Cerepoveţ mai cuprinde o instalaţie pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 900 000 t/an P_2O_5, o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 2–2,4 mil. t/an, şi o instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor NPK, cu o capacitate de 800 000 t/an. În plus va mai fi construită o instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor lichide 11–37–0.

Phosphorus and Potassium nr. 157, sep.–oct. 1988, p. 11.

L.B.

Societăţile OCP, Mitsui Engineering and Shipbuilding şi Fomento de Comercio Exterior vor construi în Maroc instalaţiile Jorf Lasfar V şi VI. Acestea vor cuprinde instalaţii de producere a acidului fosforic, a acidului sulfuric şi o instalaţie de granulare a îngrăşămintelor DAP şi şi NPK.

Costul total al acestor instalaţii va fi de 1,2 mrd. dolari şi construcţia lor va începe în acest an.

Phosphorus and Potassium nr. 157, sep.–oct. 1988, p. 12.

L.B.

În S.U.A., la Loe Creek, societăţile Olin Chemicals Albright and Wilson America şi Texasgulf Inc. vor mări capacitatea instalaţiei de producere a acidului fosforic de cale umedă purificat, cu 120 000 t/an P_2O_5. Noua capacitate va intra în funcţiune la sfîrşitul acestui an sau la începutul anului 1990.

Phosphorus and Potassium nr. 157, sep.–oct. 1988, p. 12.

L.B.

Societatea Boliden Kemi va începe să producă K_2SO_4 la complexul său de la Helsingborg, utilizînd cuptoarele care pînă acum au produs sulfat de sodiu. Datorită scăderii cererii de sulfat de sodiu în industria de hîrtie şi celuloză, jumătate din cele 12 cuptoare vor fi convertite să producă pînă la 50 000 t/an K_2SO_4, din care 30 000 t vor fi utilizate în Suedia, iar 20 000 t vor fi vîndute pe piaţa externă.

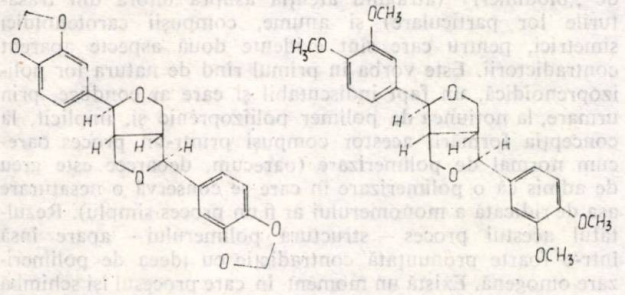
Phosphorus and Potassium nr. 157, sep.–oct. 1988, p. 15.

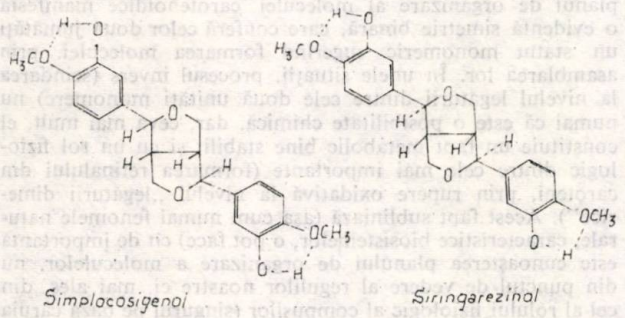
L.B.

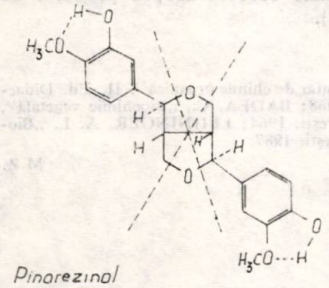
BIOTEHNOLOGIE

Biodimerizarea. IV

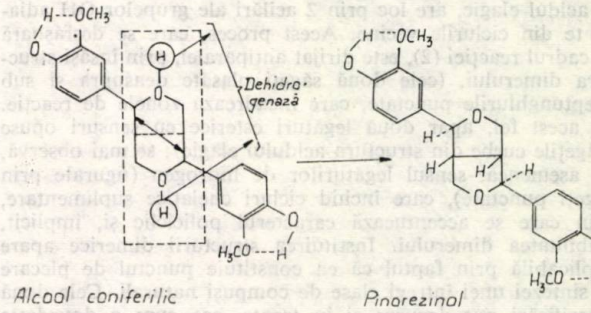
Există, atunci cînd sînt considerate cazurile de reduceri dimerizante în biosisteme, necesitatea de a considera şi intervenţia criteriilor de simetrie, care au fost deja sesizate ca foarte importante şi în cazul formării altor biodimeri. Altfel spus, este necesar să fie considerate situaţiile în care biodimerizarea conduce la compuşi simetrici de cuplaj antiparalel. Orientarea complementară a sensului de reacţie a celor doi dimeri se poate manifesta a) odată cu procesul reducerii sau b) după realizarea acestei etape. În acest sens, este potrivit să se examineze structurile cîtorva biodimeri în care aceste principii se regăsesc fără un efort deosebit. În prima categorie, în afara multor exemple posibile, se reţin, ca deosebit de ilustrative, cazurile: (+) şi (−) sesaminei (prima, din uleiul de seminţe de susan, *Sesamum indicum* şi, respectiv, cea de-a doua, din *Asarium sieboldii − var scoulenois*, precum şi din *Faraga sp.* şi *Octea usambarensis)* ; (+) şi (−) eudesminei (ambele din răşinile de exudaţie de *Humbertia madagascarensis* şi *Eucaliptus hemipholia* şi *sp.)* ; simplocosigenolului (din *Simplocus lucida)* ; (+) siringarezinolului (din *Liriodendron tulpifera)* şi pinorezinolului (din răşini de exudaţie de *Abies sp.* şi *Pinus sp.)*.







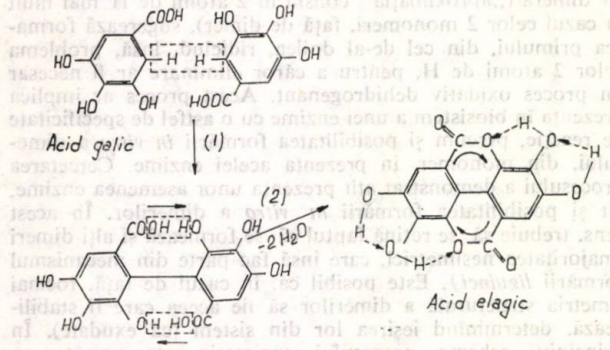
Se constată la examinarea compuşilor prezentaţi, existenţa unei simetrii binare, care sugerează formarea lor prin cuplajul antiparalel a două unităţi identice (pe care în structura compusului le-ar delimita una din cele două linii punctate din formula pinorezinolului). Tentativa de a stabili mersul procesului dimerizării din elementele de structură ale dimerului conduce, în ambele variante, la un monomer (evident aromatic) cu o catenă de 3 atomi de carbon şi avînd o *funcţiune* oxigenată (mono sau bivalentă, deci alcool sau aldehidă). Închiderea a două cicluri între cei 2 monomeri presupune o anumită nesaturare echivalentă a structurii lor. Căutarea, în cazul pinorezinolului a unui compus care să răspundă structural trăsăturilor menţionate conduce la găsirea în biosistemele respective *a* unei molecule care ar putea fi susceptibilă de participare la procesul biodimerizării. Este vorba de alcoolul conferilic (format uneori şi din alcoolul hidroxiconiferilic). Prezenţa, în paralel, a alcoolului coniferilic şi a pinorezinolului, substanţă cu structura aproximativ dimeră („aproximaţia" constă în 2 atomi de H mai mult în cazul celor 2 monomeri, faţă de dimer), sugerează formarea primului, din cel de-al doilea, ridicînd, însă, problema celor 2 atomi de H, pentru a căror eliminare ar fi necesar un proces oxidativ dehidrogenant. Acest proces ar implica prezenţa în biosistem a unei enzime cu o astfel de specificitate de reacţie, precum şi posibilitatea formării *in vitro* a dimerului, din monomer, în prezenţa acelei enzime. Cercetarea procesului a demonstrat atît prezenţa unor asemenea enzime, cît şi posibilitatea formării *in vitro* a dimerilor. În acest sens, trebuie să se reţină faptul că se formează şi alţi dimeri (majoritatea nesimetrici, care însă fac parte din mecanismul formării *liguinei)*. Este posibil ca, în cazul de faţă, tocmai simetria structurală a dimerilor să fie aceea care îi stabilizează, determinînd ieşirea lor din sistem (ca exudate). În principiu, schema procesului enzimatic este următoarea (fără a pretinde că reprezintă mecanismul propriu-zis în detaliu):



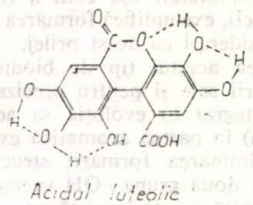
În schema de reacţie, legăturile care urmează să se formeze în zona de reacţie, încadrată în dreptunghiul punctat, au fost figurate prin linii punctate, o săgeată amficefală (↔) indicînd legăturile prin a căror rupere se vor relaiza cele noi. Formarea pinorezinolului, aşa cum a fost demonstrată ea (şi prezentată aici), exemplifică formarea tuturor compuşilor de acest tip consideraţi cu acest prilej.

Studiind formarea acestui tip de biodimeri, pentru clarificarea desfăşurării sale şi pentru precizarea felului în care biosistemul a integrat în evoluţia sa acest act metabolic, se constată că: a) în partea aromatică există o severă preocupare pentru eliminarea formării structurilor *o*-chinonice (în sesamină cele două grupe −OH vecine sînt blocate printr-o punte metilenică − adică există un compus al CH_2O −, în eudesmină ambele grupări OH au atomul de H substituit prin gruparea $-CH_3$, în simplocosigenol, siringarezinol şi pinorezinol una din grupele −OH este substituită tot printr-o grupă $-CH_3$ − în acest caz este interesantă posibilitatea formării unui ciclu chelatic prin legătură de hidrogen); b) monomerii au o structură 3-aril, 1-hidroxialilică, în care grupei OH îi revine o reactivitate deosebită; c) biosistemul nu pare sensibil la pericolul formării unor structuri *p*-benzochinonice, atunci cînd grupa −OH este în poziţia para faţă de heterociclul furanic, deşi procesul decurge într-o ambianţă oxidativă (faţă de care însă biosistemul se apără în cazul eventualităţii formării unor sisteme orto chinonice); d) această schemă dedimerizare se aplică şi în cazul a doi monomeri diferiţi, rezultînd derivaţi asimetrici. Există însă şi situaţii, în care, formarea structurilor simetrice îşi datoreşte existenţa unor reactivităţi, dirijate antiparalel, după etapa reducătoare a dimerizării. Este cazul anumitor compuşi fenolici a căror formare decurge bifazic, în prima etapă producîndu-se dehidrogenarea, iar în cea de a doua, procese de condensare simetrică. O asemenea situaţie este întîlnită

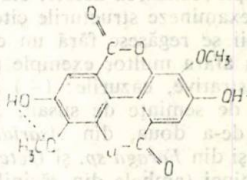
la formarea acidului elagic un compus dintre cei mai importanţi pentru chimia taninurilor, reprezentînd punctul de plecare pentru o importantă categorie (elagotaninuri). Formarea sa, în sisteme chimice obişnuite, decurge în două etape, bine studiate, care pornesc de la un monomer foarte frecvent în biosistemele în care el apare (acidul galic).
Este foarte probabil că formarea sa biogenă să decurgă, în principiu, după acelaşi model, dar folosind ca elemente caracteristice, sistemele enzimatice respective. Schema procesului este următoarea:



După cum se observă, procesul (1) (care în biosisteme este realizat de o fenoloxidază) constituie reducerea dimerizantă din care apare derivatul bifenilic. Trecerea, de la acesta, la acidul elagic, are loc prin 2 acilări ale grupelor OH adiacente din ciclurile vecine. Acest proces, care se desfăşoară în cadrul reacţiei (2), este dirijat antiparalel, prin însăşi structura dimerului, (cele două săgeţi plasate deasupra şi sub dreptunghiurile punctate, care încadrează zonele de reacţie. În acest fel, apar două legături esterice cu sensuri opuse (săgeţile curbe din structura acidului elagic); se mai observă, de asemenea, sensul legăturilor de hidrogen (figurate prin săgeţi punctate), care închid cicluri chelatice suplimentare, prin care se accentuează caracterul policiclic şi, implicit, stabilitatea dimerului. Instituirea structurii dimerice apare explicabilă prin faptul că ea constituie punctul de plecare al sintezei unei întregi clase de compuşi naturali. Cele două esterificări pot decurge şi în trepte, aşa cum o dovedeşte existenţa, în *Terminalia chebula* (fructe) sau în *Herba alchemillae vulgare*, a acidului luteolic, în care, după etapa (1) urmează esterificarea unei singure grupări OH (dar compusul devine, şi în această situaţie, policiclic şi coplanar):



În *Terminalia paniculata* se observă existenţa unui biodimer din această categorie, în care, două dintre grupările OH ale acidului galic originar sînt metilate. Deşi compusul are simetria dublei esterificări, el este asimetrizat printr-o funcţionalizare ulterioară (glicozilare), al cărei rol este solubilizarea (în acelaşi sens grupele CH_3 limitează chelatizarea). Această solubilizare, derivată dintr-o necesitate de translocare, constituie o dovadă că dimerul reprezintă o finalitate metabolică, un început al unui proces care nu mai are nimic comun cu procesul unei eventuale continuări a polimerizării. Totodată, glicozilarea (marcată în formulă printr-o săgeată) protejează compusul faţă de o eventuală oxidare la un derivat difenilchinonic, cel puţin pînă la etapa deglicozilării, (care se va produce în momentul în care compusului îi va fi necesară o mobilitate mai mică, adică la destinaţie):



Înainte de a trece la prezentarea unor biodimeri mai complicaţi din punctul de vedere al felului în care se formează, adică formaţi prin mai multe etape (dar a căror desfăşurare este relativ uşor de stabilit) se menţionează o curioasă categorie de ,,biodimeri'' (atrăgînd atenţia asupra unora din trăsăturile lor particulare) şi anume, compuşii carotenoidici simetrici, pentru care sînt evidente două aspecte aparent contradictorii. Este vorba în primul rînd de natura lor poliizoprenoidică, un fapt indiscutabil şi care ar conduce, prin urmare, la noţiunea de polimer poliizoprenic şi, implicit, la concepţia formării acestor compuşi printr-un proces oarecum normal de polimerizare (oarecum, deoarece este greu de admis că o polimerizare în care se conservă o nesaturare aşa de ridicată a monomerului ar fi un proces simplu). Rezultatul acestui proces — structura polimerului — apare însă într-o foarte pronunţată contradicţie cu ideea de polimerizare omogenă. Există un moment în care procesul îşi schimbă cursul, sau la care se produce un proces de dimerizare, căci planul de organizare al moleculei carotenoidice manifestă o evidentă simetrie binară, care conferă celor două jumătăţi un statut monomeric sugerînd formarea moleculei, prin asamblarea lor. În unele situaţii, procesul invers (scindarea la nivelul legăturii dintre cele două unităţi monomere) nu numai că este o posibilitate chimică, dar, ceva mai mult, el constituie un fapt metabolic bine stabilit şi cu un rol fiziologic dintre cele mai importante (formarea retinalului din caroteni, prin rupere oxidativă la nivelul ,,legăturii dimerice''). Acest fapt subliniază (aşa cum numai fenomele naturale, caracteristice biosistemelor, o pot face) cît de importantă este cunoaşterea planului de organizare a moleculelor, nu din punctul de vedere al regulilor noastre ci, mai ales, din cel al rolului fiziologic al compuşilor (singurul pe baza căruia se poate ajunge la o concluzie corectă asupra planului de organizare a unui biosistem).

NENIŢESCU, C. D., ,,Tratat elementar de chimie organică'', II, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968; BADEA, C., ,,Biochimie vegetală'', I, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1964; LEHNINGER, A. L. ,,Biochimie'', I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.

M.Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Asupra relaxării chimice în sisteme chimice omogene. S-a studiat compatibilitatea între ecuațiile fenomenologice linearizate ale unui sistem chimic gazos omogen și ecuațiile teoretice obținute cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor. Intrepretările se bazează pe conceptul modului de relaxare chimică. Se pornește de la ipoteza că se poate obține o descriere teoretică cu ajutorul unei ecuații Boltmann, pentru fiecare component al sistemului. Se prezintă condițiile sub care pot fi reproduse ecuațiile fenomenologice linearizate.

PALOMARES, F., VEGUILLAS, J. și DIAZ, M.A., Can. J. Chem., 66, nr. 11, noiem. 1989, p. 2768–2776.

T.S.

O reconsiderare a calculelor de entalpie de formare a cavității în lichide. S-a produs o nouă formulare a modelului semiempiric Sinanoglu-Reisse, pentru a descrie procesele de formare a cavităților în lichide. Energia de formare a cavității este considerată ca o energie potențială corectată pentru efectele de ordine pe distanță scurtă în starea lichidă. Derivațiile în raport cu principiul stărilor corespondente sînt cuantificate prin factorul acentric Pitzer și sînt utilizate sub această formă pentru a descrie efectele de ordine pe distanță scurtă. S-a demonstrat importanța formei cavității asupra calculului energiei sale, și de asemenea necesitatea de a poseda o descriere realistă a relației între tensiunea superficială microscopică și dimensiunea și forma cavității. Metoda propusă a fost aplicată cu succes la studiul amestecurilor binare de *n*-alcani la diluție infinită.

MOURA-RAMOS, J. J., DIONISIO, M. S., GONCALVES, R. C. și DIOGO, H. P., Can. J. Chem., 66, nr. 11, noiem. 1988, p. 2894–2902.

T.S

Experimente de modelare a cristalizării $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Cu ajutorul unui cristalizor model, discontinuu, cu agitare și răcire, de volum util 300 ml, s-a studiat influența vitezei de răcire și concentrației de acid sulfuric asupra mărimii medii a cristalelor de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Din datele experimentale obținute s-a determinat cinetica formării germenilor de cristalizare și cinetica creșterii cristalelor. S-a găsit că un adaos de acid sulfuric în cantitate de pînă la 10% favorizează mărirea dimensiunilor cirstalelor prin aceea că mărește moderat viteza liniară de cristalizare și, în același timp, reduce viteza de formare a germenilor de cristalizare. Se dau exemple de calcule cinetice.

NYVLT, J. și ZACEK, S., Chem. Prum., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 402–405.

T.A.

Măsurarea distribuțiilor tăriei acidului Broensted și acidului Lewis la catalizatori acizi solizi utilizînd izoterme de chemisorbție ale indicatorilor Hammett. S-a elaborat o nouă metodă care deosebește centrele de acid Broensted și acid Lewis și măsoară distribuția ambelor tipuri de centre. Metoda utilizează izoterme de chemisorbție ale indicatorilor Hammett. S-au preparat trei probe diferite: o probă neotrăvită și două probe otrăvite. La una din probele otrăvite, au fost otrăviți numai centrele de acid Broensted cu 2,6-dimetilpiridină, în timp ce la cealaltă probă otrăvită, ambele tipuri de centre acide au fost complet otrăvite cu amoniac. Cantitatea de indicator chemisorbită pe fiecare tip de centru acid s-a calculat din diferențele dintre cantitățile de indicator adsorbite pe cele trei probe. Utilizînd cele două tipuri de izoterme de chemisorbție obținute, autorii au calculat curbele de distribuție de tărie de acid ale centrelor de acid Broensted și de acid Lewis în domeniul tăriilor de acid (H_0) de la -3 pînă la tăria cea mai mare, utilizînd metoda de adsorbție de indicator relatată recent de autorii. S-au determinat proprietățile acide la șase catalizatori de silice-alumină în domeniul de tărie de acid de la -3 la circa -15, utilizînd metoda propusă de autori. Centrele de acid Broensted pe catalizatorii de silice-alumină au avut o distribuție relativ largă de tării, în timp ce majoritatea centrelor de acid Lewis au fost distribuite în domeniul îngust de tărie de acid dintre -10 și -13.

HASHIMOTO, K., MASUDA, T. și SASAKI, H., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 10, oct. 1988, p. 1792–1797.

A.W.

Oxidarea anodică a plumbului în soluții apoase de carbonat. Operînd în soluții apoase de carbonat în domeniul de $pH = 9-14$, s-a studiat oxidarea anodică a plumbului. S-a utilizat difracția de raze X pentru a identifica filmele solide care se formează pe suprafața electrodului. Făcînd apel la unele tehnici electrochimice, implicînd electrozi cu disc rotativ, s-au studiat procesele de formare și dizolvare a filmului. Procesele de oxidare anodică au putut fi divizate în două regiuni distincte. În procesul principal de oxidare anodică se formează o mare varietate de faze superficiale, natura acestora depinzînd de *p*H. S-a observat formarea plumbonacritei, $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$ pe tot domeniul de *p*H studiat și predominant la $pH \geq 13$. La un $pH \leq 11$ ceruzita, $PbCO_3$ este faza predominantă, iar la valori ale *p*H-ului intermediare, predomină hidroceruzita, $Pb_6(OH)_2(CO_3)_2$. Viteza de dizolvare a speciilor Pb^{2+} de pe suprafața electrodului este direct proporțională cu solubilitatea fazei predominante.

SHOESMITH, D. W., BAILEY, M. G. și TAYLOR, P., Can. J. Chem., 66, nr. 11, noiem. 1988, p. 2941–2946.

T.S.

Cinetica reducerii argintului (II) de către tetrahidroboratul de sodiu. În continuarea studiului lor cu privire la cinetica reducerii unor ioni de metale tranziționale de către tetrahidroboratul de sodiu, în mediu apos acidulat, autorii prezintă în articol aspectele cinetice ale reducerii argintului (II) de către tetrahidroboratul de sodiu, în mediu apos acidulat, la o tărie ionică constantă, sub atmosferă de hidrogen. S-a constatat că reacția decurge în două etape: formarea intermediarului Ag^{I}, urmată de conversia Ag^{I} în Ag^{II}. Viteza celor două reacții consecutive — formarea de Ag^{I} din Ag^{II} și conversia Ag^{I} în Ag° — au fost dependente la puterea întîia de concentrația fiecăruia din reactanți. Cele două constante de viteză au fost separate și calculate fiecare în parte: k_1 (conversia Ag^{II} la Ag^{I}) și k_2 (conversia Ag^{I} la Ag°. Reacția a fost influențată de schimbarea temperaturii. Au fost evaluați parametrii de activare. Variațiile tăriei ionice a mediului (în domeniul $0{,}01-0{,}075$ mol.l^{-1}) nu afectează viteza de reacție. Se propune un mecanism pentru reducerea ionilor de Ag^{II}.

DASGUPTA, M. și MAHANTI, M. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 11, noiem. 1988, p. 4133–4136.

E.B.

Hidrogenarea selectivă a 2-etilhexenalului. 1. Analiza cineticii de sorbție pentru 2-etilhexenal și 2-etilhexanal asupra funcționării catalizatorilor Ni/SiO_2, NiS/SiO_2 și Pd/SiO_2. S-au studiat reacțiile consecutive de hîrogenare 2-etilhexanal→ 2-etilhexanal→ 2-etilhexanol (A→ B→ C) în fază gazoasă, în prezența catalizatorilor Ni/SiO_2, NiS/SiO_2 și Pd/SiO_2. S-au examinat efectele tranzitorii asupra activității și selectivității într-un reactor continuu cu umplutură. S-a constat că activitatea cît și selectivitatea diferiților catalizatori se schimbă puternic în cursul unei perioade de inducție de pînă la 50 h. După această perioadă, catalizatorii NiS/SiO_2 și Pd/SiO_2 au fost extrem de selectivi pentru formarea de 2-etilhexanal. Cinetica de adsorbție și desorbție a aldehidei s-a determinat pentru catalizatorii precondiționați în prezența hidrogenului. Pentru comparație, au fost efectuate determinări de adsorbție în reactorul cu umplutură, în curent de azot. Ambele tipuri de măsură'ori de sorbție au indicat clar că vitezele de adsorbție ale aldehidelor sînt prea mici pentru a satisface condiția de echilibru a teoriei cinetice Langmuir-Hinshelwood, în condițiile dominante ($T = 378-423$ K, $pH = 300-4000$ Pa, $pC_8 = 150-400$ Pa).

2. *Analiza cineticii de hidrogenare tranziente și staționare asupra funcționării catalizatorilor Ni/SiO_2, NiS/SiO_2 și Pd/SiO_2.* S-a studiat cinetica schemei de reacție A → B → C în faza gazoasă, la presiune atmosferică, într-un reactor continuu cu umplutură, utilizînd compoziția gazelor alimentate,

timpul de contact şi temperatura (378–423 K) ca variabile independente. Cinetica s-a studiat în prezenţa a trei catalizatori diferiţi: Ni/SiO_2, NiS/SiO_2 şi Pd/SiO_2. S-au folosit date anterioare de cinetică de adsorbţie pentru elaborarea modelelor dinamice, atunci cînd nici o treaptă individuală nu era postulată ca fiind determinantă de viteză. Aceste modele au explicat datele măsurate şi s-a putut trage concluzia că viteza mică a desorbţiei aldehidei a avut o influenţă importantă (deşi nu de control al vitezei) asupra vitezei globale de hidrogenare. Acest efect s-a observat la toţi cei trei catalizatori şi a fost mai pronunţat la temperatură joasă. S-a mai constatat că aldehidele au fost mult mai puternic adsorbite pe centrele active decît hidrogenul (K_A $10K_{H_2}$).

SMEDLER, G., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 11, noiem. 1988, p. 2023–2030 şi 2030–2039.

A.W.

Catalizatori de obţinere a dicloretanului. A fost efectuată o cercetare, într-un reactor cu strat fluidizat, pentru studierea cineticii şi dinamicii curgerii la catalizatorii de oxiclorurare pentru obţinerea 1,2-dicloretanului din etilenă. Parametrii ecuaţiilor cinetice obţinute permit identificarea posibilităţilor de îmbunătăţire a randamentului de 1,2-dicloretan realizat în reactor cu o singură trecere sau cu recirculare. Comportarea dinamicii de curgere a fost corelată cu raportul de alimentare HCl/etilenă printr-un echilibru între diferitele forme ale cuprului activ pe suprafaţa catalizatorului. Valori ridicate ale acestui raport determină o nouă creştere a randamentului de dicloretan pînă la 96,8%.

CAYATERRA, E., Hydroc. Process, 67, nr. 12, dec. 1988, p. 63–67.

T.S.

Activitatea catalitică a oxizilor micşti de Nb-Si indusă prin reducerea cu hidrogen. Autorii au observat că oxidul de niobiu, care este inactiv catalitic pentru izomerizarea butenei, devine activ pentru reacţie printr-o reducere slabă. Această activitate catalitică indusă de reducere depinde de gradul în care se produce reducerea; ea creşte pînă la o anumită compoziţie a oxidului de niobiu, după care descreşte. Ei consideră că dispersia înaintată a ionilor de niobiu (IV), realizată prin reducere slabă, este importantă pentru menţinerea activităţii catalitice a oxidului de niobiu redus, respectiv că vecinătate geometrică în jurul ionului Nb^{4+}, care depinde de dispersia lui, poate determina măsura în care Nb^{4+} devine catalitic activ sau nu. Pentru a elucida rolul dispersiei pentru cataliza pe oxid de niobiu redus, autorii au examinat proprietăţile catalitice ale unor oxizi micşti de niobiu şi silice, deoarece este probabil că ionii de niobiu sînt dispersaţi în matricea inactivă de silice. Ei au constatat că oxidul mixt de Nb–Si, inactiv pentru izomerizarea *cis*-2-butenei, devine activ catalitic pentru reacţie prin reducerea lui cu hidrogen gazos la 823 K, timp de 2,5 h. Produsele reacţiei sînt 1-butena şi *trans*-2-butena, viteza de formare a *trans*-2-butenei fiind de zece ori mai mare decît cea pentru 1-butenă. Activitatea catalitică este funcţie de durata de reducere, 2,5 h reprezentînd durata optimă. Oxidanţi ca O_2 sau NO sînt cele mai eficiente otrăvuri de catalizor de niobiu, ceea ce sugerează că centrele active pierd din activitatea catalitică prin oxidare. Studii RES au relevat că prin reducere cu hidrogen se formează ioni Nb^{4+}, care, la oxidare cu oxigen gazos, trec în ioni Nb^{5+} cu formare concomitentă de O_2^-. Vecinătatea coordinativă a ionilor de metal în oxizi, respectiv numărul de coordinaţie şi simetria, importanţi pentru inducerea activităţii catalitice, depind de dispersia atît a oxidului pe suport, cît şi a sistemului de oxizi micşti. În special pentru sistemul de oxizi micşti de Nb–Si, un ion Nb^{4+} izolat este mai stabil decît cel format în Nb_2O_5, deoarece atomul de Nb este izolat într-o matrice de silice la un conţinut scăzut de Nb, în timpul procesului de preparare.

WADA, Y., INAIDA, M., MURAKAMI, Y. şi MORIKAWA, A., Bull. Chim. Soc. Jpn., 61, nr. 11, noiem. 1988, p. 3839–3843.

E.B.

Prepararea şi proprietăţile catalizatorilor Lindlar. Cu ajutorul analizei prin difracţie de raze X s-a stabilit că pe suprafaţa catalizatorului Lindlar pe bază de paladiu, depus pe carbonat de calciu, se găseşte o cantitate considerabilă de plumb ca metal modificator, prezent sub formă de $PbCO_3$ şi $PbCO_3.Pb(OH)_2$. Prin titrare potenţiometrică s-a arătat că este foarte probabil că la suprafaţa paladiului există atomi de plumb adsorbiţi, care reduc suprafaţa specifică a catalizatorului proporţional cu gradul de modificare. Prezenţa atomilor adsorbiţi pe suprafaţa paladiului a fost confirmată prin măsurători potenţiodinamice în mediu alcalin. Din măsurătorile cinetice efectuate pentru hidrogenarea 3-octinei la octan trecînd prin 3-octenă a reieşit că un catalizator Lindlar optim conţine 5% în greutate Pb, iar pentru modificare trebuie utilizat Pb în raport molar Pd:Pb de 6:1. Raportul 2:1, care se foloseşte adesea, este prea mic, deoarece mărimea conţinutului de Pb nu mai influenţează selectivitatea catalizatorului.

CERVENY, L., FRANZOVA, P. şi PASEKA, I., Chem. Prům., 38, nr. 10, oct. 1988, p. 531–535.

T.A.

Aprecierea activităţii catalizatorilor industriali în reacţia de oxidare catalitică totală a combinaţiilor organice. În scopul aprecierii duratei de funcţionare a catalizatorilor conţinînd 0,05% Pt depusă pe gama-alumină, folosiţi pentru arderea completă a combinaţiilor organice din gazele reziduale, rezultate la o instalaţie de materiale plastice din R.P.P., s-a măsurat viteza de oxidare a acetonei şi propenei pe aceşti catalizatori, cu oxigenul din aer. Datele cinetice obţinute au permis să se calculeze durata de funcţionare a catalizatorilor cercetaţi, la temperatura de 673–823 K, cu asigurarea oxidării complete a combinaţiilor organice.

TUREK, W., MIELCZARSKA, E. şi SUCHON, S., Przem. Chem., 67, nr. 9, sept. 1988, p. 413–414.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza solurilor prin activare cu neutroni rapizi. S-au utilizat metode de analiză prin activare bazate pe iradiere cu neutroni rapizi (sursă de neutroni ^{241}Am–Be), pentru determinarea Al, Fe şi Si din soluri. Metodele induc reacţii $^{27}Al(n,p)^{27}Mg$, $^{56}Fe(n,p)^{56}Mn$ şi $^{29}Si(n,p)^{29}Al$ şi activităţile rezultate de 0,844, 0,847 şi 1,78 MeV radiaţii γ emise de radionuclizii respectivi sînt măsurate cu detectori NaI(Tl) cuplaţi la analizori monocanal. Rezultatele sînt în acord cu cele obţinute prin metode chimice. Metoda este rapidă nedistructivă şi economică.

BATRA, R. J. şi GARG, A. N., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 10, oct. 1988, p. 705–708.

T.S.

Utilizarea spectrometriei de masă pentru identificarea unor tipuri de cristale lichide. S-a găsit că spectrometria de masă reprezintă o metodă potrivită pentru analiza constituţională a cristalelor lichide de cîteva tipuri, şi anume: (I) alchilcian- şi alcoxicianbifenili şi alchilcianterfenili; (II) derivaţi cloruraţi ai alchilciclohexiletanbifenilului; (III) derivaţi ai fenilpirimidinei; (IV) fenil- alchilfenil- şi alchil alcoxifenilciclohexani; (V) derivaţi ai bifenilciclohexanului şi ciclohexilbifenilciclohexanului; (VI) esterii fenilici ai acizilor alchilciclohexilcarboxilici şi (VII) fenilbenzoaţii şi fenilciclohexilbenzoaţii. Din studiul efectuat rezultă că pentru analiza amestecurilor de cristale lichide de tip diferit este de preferat combinarea metodelor de comatografie de gaze capilară cu spectrometria de masă de înaltă rezoluţie folosind diferite tehnici de ionizare.

CERMAK, J., KOLB, I. şi NADHERNA, I., Chem. Prům., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 407–412.

T.A.

Determinarea polarografică a europiului în luminofori roşii pentru ecranele de televizoare în culori. S-a elaborat o metodă analitică de determinare a europiului în luminofori de tipul Y_2O_3: Eu şi Y_2O_2S: Eu, prin metoda polarografiei diferenţiale rapide pulsatorii. Pentru conţinuturi de Eu între 1 şi 10% exprimate ca Eu_2O_3, s-a găsit o dependenţă liniară a înălţimii picului în funcţie de concentraţie. Metoda a fost verificată prin analiza unor amestecuri model şi prin compararea rezultatelor cu cele obţinute prin analiza cu ajutorul spectrometriei de absorbţie atomică. Metoda elaborată dă rezultate corecte şi cu o reproductibilitate corespunzătoare. În cazul probei model conţinînd 1% Eu_2O_3, abaterea medie a fost de 0,017% (1,7% eroare relativă).

JANOS, P., NEMEC, J. şi MARECEK, J., Chem. Prům., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 405–406.

T.A.

Determinarea urmelor de azot în substanţe organice prin metoda de hidrogenoliză catalitică în fază gazoasă. S-a constatat că metoda analitică de determinare a azotului prin hidrogenare catalitică poate fi aplicată şi pentru determinarea urmelor de azot, limita de detecţie fiind de 0,0005%. Se descrie aparatura şi modul de lucru folosind catalizatori pe bază de nichel. Aceştia s-au preparat din combinaţii de Ni neconţinînd azot, printr-o metodă care asigură o reducere rapidă pînă la nichel a compusului respectiv, în amestec cu suspensie apoasă de oxid de magneziu. Prin alegerea catalizatorilor şi a condiţiilor de lucru care permit eliminarea interferenţei unor heteroelemente s-a rezolvat problema determinării urmelor de azot într-o serie de substanţe organice printre care diferite produse vegetale şi animale ca şi produse ale industriei chimice şi petrochimice.

PROKES, B., BULUSEK, J. şi CHURACEK, J., Chem. Prům., 38, nr. 10 oct. 1988, p. 535–538.

T.A.

Utilizarea detectorului de azot şi fosfor pentru determinarea tricrezilfosfatului în uleiuri sintetice. Se descrie aparatura, condiţiile şi modul de lucru aplicate la studiul posibilităţii determinării tricrezilfosfatului (TCF) într-un amestec complex, ca de exemplu uleiurile sintetice, cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă cu un detector selectiv de NP. S-a elaborat o metodă de determinare rapidă şi sensibilă. Precizia metodei depinde de puritatea etalonului de TCF folosit pentru calibrare. Se dau cîteva rezultate comparative cu determinările colorimetrice de TCF.

POSPISILOVA, K., SENKYROVA, J., PARYZKOVA, J. şi JELINEK, Z. Chem. Prům., 38, nr. 9, sept. 1988, p. 484–486.

T.A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza şi comportarea termică a ciclohexafosfatului de litiu. Deoarece metoda lui Griffith şi Buxton pentru prepararea ciclohexafosfatului de litiu hexahidratat prezintă unele probleme, discutate în articol, autorii au adus o îmbunătăţire a acestei metode de preparare. Compusul, $(LiPO_3)_6 \cdot 6H_2O$, a fost sintetizat din H_3PO_4 de concentraţie 85% şi Li_2CO_3. Amestecul de reacţie a fost încălzit succesiv la 200 (1 h), 275 (5 h) şi 420°C (3 h). Raportul molar optim pentru Li/P a fost 1,4. Produsul de reacţie termică a fost apoi supus unei metode chimice pe cale umedă, descrise în articol. Randamentlu produsului realizat a fost de circa 30%. Ciclofosfatul a fost stabil la temperatura camerei (20–30°C), cu o solubilitate de 3,03 la 20°C. Din curbele de analize termogravimetrice şi termoanalize diferenţiale rezultă că o mică parte din ciclofosfat este descompus în fosfaţi cu lungimi mai mici de catenă atunci cînd este încălzit în aer la circa 60°C; la o încălzire peste 530°C, ciclofosfatul trece în polifosfaţi cu catenă lungă, cristalini. Ciclohexafosfatul anhidru, pur, nu poate fi obţinut prin încălzirea hexahidratului.

WATANABE, M., MURATA, K. şi MAEDA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 11, noiem. 1988, p. 3877–3881.

E.B.

Reacţia selectivă a SO_2 cu MgO în suspensie apoasă de magnezit caustic. Sînt prezentate rezultatele studiului experimental privind: influenţa vitezei de introducere în mediu a SO_2 asupra selectivităţii reacţiei cu MgO şi asupra concentraţiei soluţiei metastabile a $MgSO_3$, precum şi influenţa densităţii şi a *p*H-ului suspensiei apoase a magnezitului calcinat asupra reacţiei SO_2 cu MgO. Pe baza acestor date s-au stabilit condiţiile reacţiei SO_2 cu MgO în suspensia apoasă de magnezit caustic la temperatura desulfurării gazelor de ardere de la centrale termoelectrice prin metoda cu magnezită. Soluţia metastabilă de $MgSO_3$ formată este de 3–4 ori mai concentrată faţă de soluţia saturată şi este stabilă timp de 7–10 min, ceea ce permite separarea impurităţilor solide provenite din gazele de ardere, prin filtrare sau centrifugare. Din soluţia astfel obţinută cristalizează $MgSO_3.nH_2O$ de puritate pînă la 99,9%.

TURCANIOVA, L., TKACOVA, K. şi STEVULOVA, N., Chem. Prům., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 398–402.

T.A.

CHIMIE ORGANICĂ

O metodă convenabilă pentru prepararea unor eteri propargilic secundari. Reacţiile unor acetali cu 1-trimetilsilil-1-alchine accelerate prin folosirea împreună a unor cantităţi catalitice de clorură de staniu (IV) şi clorură de zinc. Folosirea catalitică a unor cantităţi echimoleculare de $SnCl_4$ şi $ZnCl_2$ grăbeşte eficient reacţia dintre 1-trimetilsilil-1-alchine cu acetali. Eterii propargilici secundari astfel obţinuţi pot fi convertiţi în compuşi 1,5-eninici prin reacţia următoare cu aliltrimetilsilan, în acelaşi vas. În mod similar, eterii propargilici pot fi obţinuţi direct din aldehide, prin tratare cu alcoxitrimetilsilani şi 1-trimetilsililalchine, în aceleaşi condiţii. Sistemul catalitic s-a dovedit eficient şi în cazul reacţiei aldolice a sililenoleterilor cu acetali sau aldehide şi al reacţiei Michael a sililenoleterilor cu cetone α, β-nesaturate. Promotorii cationici prezentaţi, bazaţi pe combinarea a două săruri metalice, deschid diverse posibilităţi teoretice şi sintetice în reacţiile de formare a legăturii carbon – carbon.

HAYASHI, M., INUBUSHI, A. şi MUKAIYAMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 11, noiem. 1988, p. 4037–4042.

E.B.

Reducerea foarte chemoselectivă a unor nitroolefine cu esterul Hantzsch în prezenţă de silicagel. Ca o parte a cercetărilor autorului de a găsi o reacţie organică selectivă, s-a elucidat că 3,5-bis (etoxicarbonil)-2,6-dimetil-1,4-dihidropiridina (esterul Hantzsch, HEH) este indicat ca reactant eficient pentru reducerea selectivă a unor grupe funcţionale. În prezentul articol este descrisă o metodă convenabilă pentru reducerea unor nitroolefine cu HEH în prezenţă de silicagel. Sistemul format din HEH şi silicagel în benzen, folosit la reducerea nitroolefinelor conjugate la nitroalcani, conduce la randamente ridicate şi o chemoselectivitate excelentă în condiţii neutre. Procedura fiind uşoară, metoda a putut fi aplicată la sintezele unor produse naturale, cum sînt 3,7,11-trimetil-1-dodecanolul, care este considerat intermediarul-cheie în sinteza α-tocoferolului (vitamina E) şi dendrolasina, care este un furanoterpenoid izolat din **Lasius (Dendrolasius) fuliginosus.** Sînt descrise sintezele respective.

FUHI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 11, noiem. 1988, p. 4029–4035

E.B.

Generarea unui nitriloxid funcţionalizat la sulf, (feniltio) acetonitriloxid şi aplicaţiile lui în sinteze. A fost sintetizat un nou nitriloxid funcţionalizat la sulf, anume (feniltio) acetonitriloxid (**3**). El reprezintă un exemplu de nitriloxizi α-funcţionalizaţi. Pentru obţinerea lui au fost examinate două căi. Una constă în oxidarea directă a (feniltio) acetaldehidoximei (**2**) cu un amestec de hipoclorit de sodiu şi trietilamină în diclormetan. Oxima **2** (sin:anti=4:5) poate fi obţinută cu bune randamente din bromacetaldehidoietilacetal prin intermediul (feniltio) acetaldehiddietilacetalului (**1**). Cealaltă cale porneşte de la un amestec de 2-feniltio-1-nitroetan (**5**) şi izocianat de fenil, care se încălzeşte în benzen, în prezenţă de trietilamină şi o olefină. Compusul **5** poate fi obţinut din 2-nitroetanol, prin intermediul 1-bromnitroetanului (**4**), dar prepararea lui prezintă unele inconveniente. Noul nitriloxid funcţionalizat la sulf 3 poate da o serie de reacţii caracteristice, fiind de aceea aplicat într-o diversitate de reacţii. Astfel, cicloadiţiile lui la o varietate de olefine şi acetilene conduc la 3-(fenil-tiometil)-2-izoxaline şi-oxazoli, primele fiind deprotonate selectiv la carbonul substituit cu partea cu sulf. Carbanionii stabilizaţi cu sulf rezultaţi reacţionează cu aldehide, aceptori Michael esterici şi halogenuri de alchil. Reducerea cu nichel Raney a 2-izoxazolinelor poate conduce la β-hidroxicetone şi β, β'-dihidroxicetone.

KANEMASA, S., NORISUE, Y., SUGA, H. şi TSUGE, O., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 11, noiem. 1988, p. 3973–3982.

E.B.

Nitrarea şi scindarea dianului (4,4'-izopropilidenbisfenolului) cu acid azotos. S-au cercetat reacţiile dianului cu acid azotos în mediu acid, în diferite condiţii; mersul reacţiilor s-a urmărit cu ajutorul cromatografiei pe strat subţire, iar pentru identificarea diferitelor produse s-au sintetizat etaloanele structurale corespunzătoare. S-a constatat că, în condiţii blînde: tempe-

ratura de reacţie 60°C timp de 30 min, se formează în mod reproductibil preponderent 2,2'-dinitroderivatul dianului: la temperaturi mai ridicate şi timp de reacţie prelungit rezultă derivaţii 2,2',6-trinitro-şi 2,2', 6,6'-tetranitroderivaţi ai dianului, iar după cinci ore la 100°C se obţine acid picric. Se propune o schemă a reacţiilor de nitrare a dianului şi de scindare a nitroderivaţilor rezultaţi, reacţii care stau la baza analizei fotometrice a dianului.

GASPARIC, J. şi KOULA, V., Chem. Prům., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 421–422
T.A.

Reacţia metalelor alcaline cu piridina şi produsele ei de substituţie. Articolul trece în revistă reacţia metalelor alcaline în solvenţi adecvaţi, cu piridina şi produsele ei de substituţie. Pornind de la reacţia brută în condiţii anaerobe, care duce la formarea de anioni radicalici de 4,4'-bipiridil ca produs principal, se discută în detalii treptele individuale, ca formarea anionilor radicalici de piridină, dimerizarea acestor anioni radicalici şi, în final, aromatizarea produsului de cuplare la structura de bipiridil. Reacţiile considerate prezintă nu numai un interes teoretic în legătură cu reactivitatea piridinei, ci sînt importante şi pentru sinteza unor heterocicluri cu şase inele, condensate şi necondensate, conţinînd atomi de N. Astfel, 4,4'-bipiridilii substituiţi în poziţia 2 respectiv în 2 şi 6, sînt realtiv uşor accesibili prin cuplarea piridinelor corespunzătoare.

LÜHDER, K. şi FÜLLBIER, H., Z. Chem., 28, nr. 11, noiem. 1988, p. 402–404.
A.W.

Cobaloximele drept catalizatori. Cobaloximele sînt discutate drept catalizatori care generează specii de mare reactivitate, cum sînt radicalii, în cicluri catalitice scurte. Acest mecanism general de reactivitate este demonstrat în cea mai mare parte prin intermediul reacţiilor acestor complecşi cu hidrogenul. Se arată că echilibrele aducţilor cu solventul afectează activitatea catalitică a acestor complecşi, că autohidrogenarea lor dezavantajoasă poate fi suprimată, cel puţin parţial, şi că compuşii organici ai cobaltului reprezintă intermediari valoroşi pentru sinteze organice.

MADEJA, K., Z. Chem., 28, nr. 11, noiem. 1988, p. 396–402.
A.W.

Stabilitatea redox în τ-organil chimia de metal tranziţional. Pornind de la principiile obişnuite ale stabilităţii redox în chimia coordinativă şi de la caracteristica donor-acceptor a liganzilor organil; articolul trece în revistă comportarea redox a metalelor tranziţionale în coordinare cu carbanioni simpli. Principalele teme sînt stabilizarea stărilor de oxidare superioare şi variabilitatea de electroni în complecşii τ-organil de metale tranziţionale, precum şi stabilizarea stărilor de oxidare inferioare, în special în complecşii fenilici bogaţi în electroni prin coordinarea ionilor de litiu la metalul tranziţional. Autorii trag concluzia că principiul de stabilizare a diferitelor trepte de oxidare în funcţie de capacitatea de donor-acceptor a liganzilor, principiu de bază în chimia coordinativă a metalelor tranziţionale, s-a dovedit a fi şi în chimia metalelor tranziţionale τ-organilice un concept de cercetare extrem de rodnic. El oferă nu numai o bază teoretică esenţială pentru înţelegerea acestei chimii din punctul de vedere al chimiei coordinative, dar ridică şi probleme interesante pentru viitoarele lucrări experimentale de sinteză în domeniul compuşilor organometalici.

TAUBE, R., STEINBORN, D., DREVS, H., CHUONG, P. N., STRANSKY, N. şi LANGLOTZ, J., Z. Chem., 28, nr. 11, noiem. 1988, p. 381–396
A.W.

Separarea alcoolilor de apă prin adsorbţie pe ester polimetacrilic reticulat, conţinînd o grupă de piridiniu. Esterul polimetacrilic reticulat conţinînd o grupă de piridiniu a manifestat adsorbţie selectivă de alcooli în soluţie apoasă. Încorporarea unei grupe de piridiniu, a bromurii de N-benzil-4-vinilpiridiniu, în esterul polimetacrilic reticulat a favorizat capacitatea polimerului de a adsorbi etanolul, probabil datorită hidrofilicităţii grupei de piridiniu. Totuşi, poli (bromura de N-benzil-4-vinilpiridiniu) reticulată a manifestat o slabă capacitate de a adsorbi selectiv alcoolii. Capacitatea de adsorbţie a fost determinată prin metoda curgerii prin coloană, la 30°C. Capacitatea toală de adsorbţie a unor alcooli de către polimer, în condiţii optime, se dă în continuare, valorile din paranteze indicînd mg alcool/g polimer: metanol (93), etanol (112), alcool *n*-propilic (148), alcool izopropilic (132), alcool *n*-butilic (283) şi alcool *terţ*-butilic (156). Se presupune că interacţiunea hidrofobă dintre grupa alchilică a fecărui alcool şi suprafaţa polimerului, precum şi efectul steric, constituie un factor important în adsorbţie selectivă de alcool. Alcooli adsorbiţi au fost eluaţi prin purjare cu azot, la 78°C.

KAWABATA, N., SUMIYAMA, Y. şi MATSUURA, N., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 10, oct. 1988, p. 1882–1886.
A.W.

Enaminotiocetone – Sinteze şi proprietăţi. Sînt descrise metodele cele mai importante de sinteză a enaminotiocetonelor: A) sulfurarea enaminocetonelor; B) din săruri de β-halogeno-, precum şi de β-alcoxivinilmetinimoniu şi sulfuri alcaline sau tiosulfaţi alcalini; C) din săruri de 1,2-ditioliu şi de izotiazoliu; D) din β-tioxoaldehide şi amine. S-a studiat structura π-electronică a enaminotiocetonelor cercetate cu ajutorul unor metode diferite de spectroscopie (în UV, în IR şi RMN) şi ele au fost caracterizate drept compuşi organici nesaturaţi de genul polimetinei. Aceasta s-a dovedit prin comportarea enaminotiocetonelor care, prin reactivitatea lor, s-au dovedit a fi heteroanalogi de 1,3-dicetone, atît faţă de atacurile electrofile, cît şi faţă de cele nucleofile.

PULST, M., GREIF, D. şi KLEINPETER, E., Z. Chem., 28, nr. 10, oct. 1988, p. 345–352.
A.W.

Copolimeri 2,4-dihidroxibenzaldehidă–formaldehidă şi proprietăţile lor de schimbători de ioni. Copolimerii au fost sintetizaţi prin condensarea a 2,4-dihidroxibenzaldehidă şi formaldehidă în prezenţa H_2SO_4 (1,5 M) şi HCl (2M) drept catalizatori. Copolimerii au fost caracterizaţi prin spectrometrie în IR; $\overline{M}_n$ a fost determinată prin osmometrie de presiune de vapori şi, de asemenea prin titrări conductometrice, analiză elementară şi analiză termogravimetrică. Măsurătorile de vîscozitate a soluţiilor de copolimer au fost efectuate în dimetilformamidă. Proprietăţile de schimbători de ioni au fost studiate prin metoda echilibrării băii.

PATEL, B. K. şi PATEL, M. M., J. Indian Chem. Soc., 65, nr. 9, sept. 1988, p. 651–654.
T.S.

Efectele de solvent în chimia organică. Teorii recente. S-au evaluat efectele de solvent asupra unor procese şi s-au discutat rezultatele analizei de regresie liniară multiplă. Procesele studiate includ exemple asupra solubilităţii gazelor sau vaporilor, coeficienţii de distribuţie ai substanţelor dizolvate între apă şi o serie de solvenţi, efectele de solvent asupra echilibrului comformaţional, asupra tautomeriei ceto-enolice şi asupra vitezei de reacţie. S-a arătat că două ecuaţii, aceea a lui Koppel şi Palm, extinsă de Makitra şi Pirig, şi aceea a lui Abraham, Kamlet şi Taft, pot ţine cont, în mod satisfăcător, de efectele de solvent asupra acestor procese diferite. De notat că interpretarea parametrilor prin intermediul acestor ecuaţii ce implică cantităţi macroscopice ca $\Delta G^{\neq}$ sau ΔG° nu sînt simple; modelele sînt necesare pentru a interpreta aceste cantităţi macroscopice în funcţie de cantităţile microscopice care pot caracteriza, de exemplu, interacţiunile solvit-solvent.

ABRAHAM, M. H., GRELLIER, P. L., ABBOUD, J. M., DOHERTY, R. M. şi TAFT, R. W., Can. J. Chem., 66, nr. 11, noiem. 1988, p. 2673–2686.
T.S.

Reacţii de hidrogenare prin transfer catalizate de complecşi ai metalelor tranziţionale. Reacţiile de hidrogenare prin transfer omogene permit reducerea aproape tuturor grupelor funcţionale, cu cîteva excepţii cum sînt acizii carboxilici, esterii şi amidele. Cu toate acestea, acidul formic, de exemplu, este folosit ca donor de hidrogen, iar dimetilformamida ca solvent. Eficacitatea şi selectivitatea catalizatorilor depinde de natura metalului tranziţional, de ligandul asociat, de natura donorului de hidrogen şi de condiţiile de reacţie. În unele cazuri, activităţile şi selectivităţile catalizatorilor sînt foarte apropiate de cele ale enzimelor. Aceste sisteme omogene permit studiul cinetic al mecanismelor reacţiilor catalitice.

Toate aceste reacţii fiind procese de echilibru, pentru scopuri aplicative se deplasează echilibrul prin îndepărtarea produselor din amestec.

MUTHUKUMARU PILLAI, S., J. Sci. Ind. Res., 47, nr. 8, aug. 1988, p. 460–483.

T.S.

Sinteza celor patru stereoizomeri ai benzoatului de 2-dimetilaminoetilciclohexil. Iniţial, s-a sintetizat 2-dimetilaminometilciclohexanona 1 prin condensarea ciclohexanonei cu formaldehidă şi dimetilamină. Reducerea compusului 1 cu amalgam de aluminiu a dus la obţinerea unui amestec de amino-alcooli *cis* şi *trans* 2 şi 3, care s-au separat sub formă de clorhidraţi ai derivaţilor lor 0-benzoilici 4 şi, respectiv, 5, prin cristalizare. Cei doi amino-alcooli diasteroizomeri, a căror configuraţie relativă nu a fost cunoscută pînă la ora actuală, au fost distinşi ca forme α şi β. Ulterior s-a stabilit că formele α şi β sînt steroizomeri *trans* şi respectiv *cis* şi s-a observat că benzoatul formei α are un efect anestezic local foarte puternic. Mai tîrziu, o serie de 4-aminobenzoaţi ai 2-dialchilaminometil-ciclohexanoli s-au preparat şi s-au transformat în forme active optic. (−) Enantiomerul 2-dietilaminometil-ciclohexil-4-aminobenzoat s-a constatat, biologic, că este de două ori mai activ şi pe jumătate mai toxic decît racematul corespunzător. Cei patru stereoizomeri ai benzoatului de 2-dimetilaminometil-ciclohexil în stare pură optic s-au sintetizat utilizîndu-se ca bază clorhidratul de 2-dimetilaminoetilciclohexanona care, prin hidrogenare, în prezenţa PtO, drept catalizator, la o presiune de 5 MPa, a permis obţinerea unui amestec de racemaţi 2 şi 3 *cis* şi *trans* ce s-au separat prin cristalizarea fracţionată a sărurilor acestora sub formă de oxalaţi. Prin tratarea compuşilor 2 şi 3 cu clorură de benzoil în cloroform au rezultat benzoaţii 4 şi 5 racemic *cis* şi, respectiv, *trans*. Énantiomerii compusului 4 s-au obţinut prin dizolvarea compusului racemic 2 cu acidul (−) dibenzoil-(R,R)-tartric, urmată de benzoilarea compusului 2(+) şi (−). Dizolvarea compusului 5 a avut loc utilizînd amibii enantiomeri ai acidului tartric.

Cele trei baze obţinute din lichidele alcoolice de bază s-au transformat în (R,R)-tartrat, din care, după recristalizare s-a izolat compusul (−)5 în stare optic pură. Configuraţia absolută a celor patru stereoizomeri s-a determinat prin metode chirale şi corelaţii genetice. Profilurile configuraţionale obţinute prin două metode independente au fost pe deplin în concordanţă şi configuraţia celor patru stereoizomeri este: (+)−(1S.2S)−4(−)−(1R.2R)−A, (+)−(1S.2R)−5 şi (−)−(1R.2S)−5.

NEMES, P., KAJTAR [2], J., HAJTAR [2], M., KARPATI, E. şi NADOR, K. Arzneim. Forsch./Drug. Res. 38, nr. 8, aug. 1988, p. 1081–1084.

M.M.

Sinteza unor noi derivaţi de fenilpiperazinpropan şi a enantiomerilor acestora. S-au aplicat două metode A şi B, pentru prepararea izomerilor (S) şi (R) 5a-g utilizînd (R) şi (S) α,β-izopropilidengliceroin-γ-tosilaţi comerciali. În cadrul metodei A, hidroliza compusului (R)-2 cu acid clorhidric apos a dat, cu randament, (R)-glicerinil-tosilatul 3. În continuare, prin tratare cu N-fenilpiperazinele 4 a-g au rezultat (S)-izomerii 5 a−g. Pornindu-se de la compusul (S)-2 s-au obţinut (R)-izomerii 5 a-g. (S)-Izomerii 5 a-g s-au preparat, de asemenea din (R) glicidiltosilatul 6, disponibil comercial. Aplicînd metoda B, prin hidroliza compusului 6 cu acid clorhidric a rezultat, cu randament, (R)-glicerin-1-tosilatul 7; reacţia cu compuşii 4 a-g a condus în final la compuşii 5 a-g. O cale alternativă de sinteză a (R)-izomerilor 5 a-g a implicat reacţia dintre (R)-glicidilbutiratul 8, disponibil comercial şi N-fenilpiperazinele 4 a-g, urmată de hidroliza esterilor intermediari 9 a-g (metoda C). Racemaţii 5 a-g s-au sintetizat prin metoda din literatură. Toţi compuşii au prezentat spectre în, UV IR şi RMN, satisfăcătoare. Metodele alternative utilizate pentru prepararea enantiomerilor (S) şi (R) au dat aceleaşi rezultate, de exemplu puritate optică identică, confirmînd posibilitatea de obţinere a unor compuşi cu foarte mari excese enantiomerice.

GIANI, R., MARINONE, E., MELILO, G., BORSA, M. şi TONAN, G. C., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 1139–1141.

M.M.

Compuşi acilureidoalchilfenilsulfonilureici cu efect marcat antidiabetic. În vederea îmbunătăţirii efectului terapeutic al agenţilor antidiabetici cunoscuţi: glibenclamide, glisoxepide şi glipizide cu structură comună de acilaminoalchilfenilsulfonilurее — s-au sintetizat o serie de compuşi noi, dintre care s-a selectat, datorită potenţialului său terapeutic retardat, glimepiride (Hoe 490). Acesta s-a obţinut prin reacţia sulfonamidei cu 4-metilciclohexilizocianat sau prin reacţia esterului metilic al acidului sulfonilcarbaminic cu 4-metilciclohexilamina. Sulfonamida s-a sintetizat prin reacţia 3-etil-4-metil-2-oxo-pirolinei cu feniletilizocianat urmată de conversia în sulfoclorură, utilizînd acidul clorsulfonic şi reacţia sulfoclorurii obţinute cu amoniac. Cei mai mulţi dintre compuşii acilaminoalchilfenilsulfonilureici şi fenilsulfonamidoheterociclici au o structură în care unul din radicali este un rest alifatic, cicloalifatic, aromatic, heterociclic sau aralifatic, iar altul reprezintă o grupare carbamoil sau heterociclu. Grupările pot fi substituite sau modificate în diferite feluri. De un interes considerabil, datorită efectului lor hipoglicemic, sînt compuşii cu oxigen şi azot conţinînd resturi: alifatic, cicloalifatic, aromatic, heterociclic sau aralifatic în poziţia *orto* a grupării aromatice R−CO, de exemplu în cazul compusului glibenclamida. Pentru introducerea unui atom de oxigen sau de azot în poziţia corespunzătoare la gruparea CO a părţii ureidoalchilice sînt disponibile cîteva metode. Utilizarea de amide sau lactame este o metodă alternativă pentru prepararea de ureide. Aplicarea acestei metode conduce la acilureidoalchilfenilsulfeniluree cu oxigen în poziţia dorită. Utilizîndu-se 1-oxo-izoindoline rezultă sulfoniluree cu un puternic efect hipoglicemic, biologic, foarte puternic.

WEYER, R. şi HITZEL, V., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 1079–1080.

M.M.

Investigarea şi aplicarea reacţiei dintre N-halosuccimidă şi furosemid. Se prezintă condiţiile optime şi stoichiometria reacţiei dintre N-halosuccinimidă şi furosemid ca rezultat al studierii structurii produselor de reacţie şi se propun căi de reacţie posibile. Timpul optim de reacţie s-a găsit a fi de 20 min în cazul primei substanţe şi de 30 min în cazul celei de a doua. Natura produselor de reacţie s-a investigat prin cromatografie în strat subţire; metode spectroscopice (în infraroşu, de rezonanţă magnetică nucleară, spectroscopie gaz-masă). Din analiza spectroscopică şi cea microanalitică a reieşit că are loc decarboxilarea grupării carboxilice şi adiţia de brom, obţinîndu-se o structură cu formula brută $C_{11}H_8N_2O_3SBr$. Structura produsului de reacţie dintre N-bromsuccin imidă şi furosemid s-a confirmat ulterior prin spectrul gaz-masă care a pus în evidenţă un singur pic ce a indicat un produs pur şi fragmentarea. Se prezintă raporturile stoichiometrice ale reacţiei dintre cele două medicamente ca şi rezultatele determinării semimicro a furosemidului cu N-bromsuccinimidă sau cu N-clorsuccinimidă. Investigîndu-se natura produselor de reacţie între furosemid şi N-clorsuccinimidă s-a sugerat că aceasta a furnizat un compus cu formula brută: $C_{12}H_7N_2O_5SCl_3$, care s-a confirmat ulterior prin microanaliză.

EL NASER OSSMAN, E. R., AHMAD, A. S., EL ZAHABY, M. şi SALAMA, F., Pharm. Ind., nr. 8, aug. 1988, p. 986.

M.M.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Leşierea in situ şi pe teren de depozitare a rocii fosfatice. Zăcămintele fosfatice cu un conţinut redus de carbonaţi pot fi leşiate in situ sau pe terenul de depozitare cu HCl sau HNO_3 diluat spre a obţine o soluţie de fosfat monocalcic. Concentraţia de acid este critică: valorile de peste 10% HCl şi de peste 20% HNO_3 provoacă blocarea patului, datorită formării fosfatului dicalcic insolubil, iar valori inferioare celor menţionate duc la randamente de extracţie mici. Conţinutul de P_2O_5 poate fi recuperat din soluţia de leşiere prin cristalizarea sării duble $CaXH_2PO_4 \cdot H_2O$, unde X = Cl sau NO_3; aceasta poate fi descompusă la 200−250°C dînd fosfatul dicalcic. În această etapă, aproximativ 40% din acidul necesar pentru treapta de leşiere se pot recupera în vederea

reciclării; restul poate fi regenerat făcînd să reacţioneze soluţia-mamă cu H_2SO_4. Radiul poate fi separat din soluţie înainte de treapta de cristalizare, obţinîndu-se astfel gips neradioactiv.

HABASHI, F. şi AWADALLA, F. T., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 11, noiem. 1988, p. 2165–2169.

AW.

Prelucrarea acidului sulfuric rezidual de la fabricarea albului de titan cu obţinerea de oxid de titan hidratat. S-a elaborat, la nivel de laborator, o metodă de obţinere a oxidului de titan hidratat cu randament pînă la 90%, din soluţia-mamă de la recristalizarea monohidratului de sulfat feros rezidual – produs secundar de la fabricarea TiO_2, prin hidroliză termică şi de diluare, combinată. Chimismul reacţiei constă din transformarea sulfatului de titanil solubil în oxid de titan hidratat de compoziţie necunoscută, insolubil. Materialul solid obţinut (inclusiv acidul sulfuric remanent) poate fi folosit direct ca adaos la materia primă de la fabricarea TiO_2 reducîndu-se consumul de ilmenit cu pînă la 3%. Printr-o prelucrare suplimentară produsul rezultat poate fi folosit şi ca oxid de titan tehnic, cu alte utilizări decît cele ca pigment.

KADLAS, P., Chem. Prům., 38, nr. 9, sept. 1988, p. 469–473.

T.A.

Tehnologia de fabricare a benzoatului de sodiu – conservant pentru agricultură. S-a cercetat în laborator oxidarea catalitică a *p*-xilenului cu adaos de toluen. Procedeul a fost verificat timp de 20 zile în instalaţia industrială de dimetiltereftalat (DTM) folosind un adaos de 1% toluen la *p*-xilen. Din rezultatele obţinute reiese că necesarul R.P.P. în benzoat de sodiu pentru agricultură ar putea fi satisfăcut, cu cheltuieli de investiţii neînsemnate, prin folosirea rezervelor de capacitate ale instalaţiilor de DMT, fără a afecta fabricaţia cestuia.

POKORSKA, Z., FISZER, R., SMOCZYNSKI, P. şi BLASZKIEWICZ, F. Przem. Chem., 67, nr. 9, sept. 1988, p. 417–418.

T.A.

Fracţiuni ale uleiului de tall etoxilate ca agenţi activi de suprafaţă neionică. Uleiul de tall brut a fost fracţionat pe o instalaţie de distilare moleculară de laborator la o presiune remanentă de 3–8 Pa şi temperatura de 138–195°C rezultînd fracţiuni cu conţinut diferit de acizi graşi şi rezinici. Prin diferite grade de etoxilare a acestor fracţiuni au rezultat emulgatori şi agenţi antispumanţi. Sînt indicate proprietăţile produselor realizate.

BLAZEJ, A., ANTOS, K. HODUL, P., MALIK, I. şi CVENGROS, J., Chem. Prům., 38, nr. 8, aug. 1988, p. 413–418.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Obţinerea nicotinamidei din 3-cianpiridină prin hidroliză sub presiune. Ca urmare a stadiului detaliat al parametrilor, privind hidroliza 3-cianpiridinei la nicotinamida, în mediu alcalin, sub presiune, în soluţie apoasă, s-a constatat că din punctul de vedere al conversiei nitrilului, randamentului în nicotinamidă şi formării nicotinatului de sodiu – produs secundar –, cel mai avantajos este raportul molar OH^-/CN egal 0,017, obţinîndu-se un produs de calitate furajeră. Ca mod avantajos de prelucrare a amestecului de reacţie se recomandă distilarea în două trepte, la presiune atmosferică şi în vid, pe evaporatoare rotative. Se arată că prezenţa nicotinamidei în soluţia iniţială de 3-cianpiridină care se supune hidrolizei exercită o influenţă negativă asupra procesului.

KALAB, J., Chem. Prům., 38, nr. 9, sept. 1988, p. 473–479.

T.A.

Examinarea unor comprimate preparate cu celuloză microcristalină. (1). Se examinează diferitele proprietăţi morfologice şi de compresabilitate a unor medicamente pentru dezagregarea şi mărirea efectului de duritate a adjuvantului Avicel PH 101. Dintre medicamentele selectate pentru studiu se raportează rezultatele obţinute în cazul Fenobarbitone (Sevenal ®) şi Piridinolcarbamat (Gedeon ®). S-au preparat comprimate în greutate de 0,20 g cu diferite compoziţii de Avicel la diferite presiuni, utilizîndu-se şi talc 3%, stearat de magneziu 0,5%. După omogenizare timp de 10 minute într-un malaxor Turbula, amestecul s-a comprimat pe o maşină Korsch pe ponsoane cu diametrul de 10 mm. În cazul tuturor comprimatelor cu Avicel s-a stabilit că are loc o preluare a apei de către acesta prin efect de capilaritate – legăturile de hidrogen sînt slăbite şi comprimatele dezagregate într-un timp mai scurt. Atît existenţa legăturilor de hidrogen cît şi efectul de dezagregare s-a verificat prin metoda cu deuteriu. În acelaşi timp, prelungirea timpului de dezagregare a fost legată de preluarea apei de către celuloza microcristalină şi scăderea conţinutului de umiditate în aceasta. În cazul ambelor medicamente creşterea cantităţii de Avicel are loc pe măsura creşterii numărului Enslin. Rezultatele corelaţie–calcularea coeficientului a dovedit că există o puternică relaţie între procentajul compoziţiei de Avicel şi preluarea de apă. În cazul comprimatelor de Fenobarbitone presiunea a fost $< 0{,}05$, iar în cel al comprimatelor de Piridinolcarbamat presiunea a fost < 0.01. În ambele cazuri nu s-a constatat nici o corelaţie între numărul Enslin la Avicel şi timpul de dezagregare al comprimatelor. S-a sugerat că Avicel în compoziţie cu 20% poate fi utilizat ca agent de dezagregare. Totuşi, în cazul comprimatelor. de Fenobarbitone, deşi această compoziţie s-a dovedit bună, acest efect a avut loc numai la o forţă de compresie redusă. În cazul comprimatelor de Piridinolcarbamat, compoziţia de Avicel 5% a fost deja satisfăcătoare pentru a da o bună dezagregare. O creştere a conţinutului în Avicel a constituit un avantaj în privinţa durităţii deşi s-au înregistrat totuşi diferenţe ale valorilor de rezistenţă la rupere, în cazul celor două medicamente.

SZABO-RÉVÉSZ, P., PINTYE-HÓDI, K., MISETA, M. şi SELMECZI, B., Pharm. Ind., 50, nr. 8, aug. 1988, p. 981–983.

M.M.

Criterii de proporţionalitate şi control automat al procesului de granulare într-o singură fază. Transferul procesului tradiţional într-un proces într-o singură fază. Criteriile de proporţionalitate ale procesului de granulare cu ajutorul unui granulator de mare viteză sînt importante din punctul de vedere al convalidării industriale a proceselor expeerimentale la nivel de laborator, permiţînd obţinerea unui produs identic calitativ cu cel obţinut la scară pilot. Pentru precizarea acestor criterii s-a studiat un proces de obţinere a unui granulat pentru comprimate. Granulatul a conţinut 93% un antibiotic parţial solubil în apă (8% la 20°C sub forma unei pulbere fine cristaline) – drept substanţă activă şi carboximetilceluloză şi polivinilpirolidonă, fiecare în proporţie de 3,5% ca adjuvanţi. S-a experimentat un lot de 15 kg la scară pilot, 218 kg la scară industrială şi 109 kg în cazul unui proces curent utilizîndu-se maşina Roto 50P în primul caz, Roto 600P în al doilea şi planetară în ultimul caz, analizîndu-se comparativ o serie de parametrii. De asemenea, s-a studiat comparativ parametrii operaţionali în cazul obţinerii unor granulate (pentru obţinerea unor comprimate cu antibiotic) prin mai multe metode (granulare uscată, granulare umedă, plămădeală, uscare sub vid). Granulatul (16,57 kg) a conţinut 2,27% antibiotic drept substanţă activă, 11,75% amidon de porumb şi 85,98% lactoză ca adjuvanţi (plus o soluţie liantă, apoasă, de amisol) utilizîndu-se o maşină Roto 50 P. Pentru ca respectivele criterii operaţionale să fie omogene în cazul variatelor unităţi industriale, toată vesela şi aparatura necesară trebuie să fie geometric similară (forma şi raportul diametru), înălţimea recipientului, volumul relativ generat pe unitatea de timp) şi să se opereze cu valori identice pentru principalii parametrii (viteza periferică a omogenizatorului, viteza specifică a stropirii, temperatura). Alţi cercetători au utilizat maşini de altă construcţie dar s-a ajuns la concluzia că maşinile cu forme geometrice diverse nu sînt potrivite pentru aplicarea acestor criterii de proporţionalitate. Controlul automatic al procesului de granulare – care are ca scop reproductibilitatea calităţii produsului din şarje succesive – se bazează pe diverse sisteme între care: măsura conductivităţii electrice a masei, metode optice sau acustice etc., dar aplicarea sa generalizată este proble-

matică şi trebuie să se examineze individual pentru rezolvarea problemei.

ZANCHETTA, A., Notizario Chim. Farmaceut. nr. 11, noiem. 1988, p. 46–48

M.M.

Amestecuri de dispersii apoase de polimetacrilat pentru acoperirea medicamentelor. Dispersiile cu caracter anionic conţinînd acid metacrilic ca un comonomer pot fi transformate în produse pulverulente, prin sprayere sau uscare prin îngheţare, fără o coalescenţă remarcabilă sau formarea unui film din particulele de latex. Pe baza cercetărilor efectuate s-a ajuns la concluzia că disperiile de poli(met)acrilat sau compoziţie similară – care sînt preparate fără sau cu acelaşi sistem de emulgator – pot fi amestecate împreună fără nici o problemă. Dacă există unele diferenţe în compoziţia acestora şi dacă au *p*H-uri diferite se recomandă, pentru prima dată, să se aducă la acelaşi domeniu de *p*H, în care acestea au o stabilitate acceptabilă, încît o modificare de *p*H în timpul amestecării este prevenită. Dacă sistemul emulgator este diferit, ar putea fi adaptat prin adăugarea, la fiecare dispersie, de emulgator care este utilizat în alt component de amestecare. Dispersiile fără emulgator ar trebui să fie stabilizate prin adăugarea de emulgator al altui component de amestecare. Dacă se aşteaptă să apară interacţiuni ionice aşezarea ionică a particulelor de latex pe suprafaţă ar putea fi protejată prin polimeri ionici dizolvaţi. Prelucrabilitatea dispersiilor amestecate nu este afectată remarcabil prin aglomerarea moderată a particulelor de latex. Formarea filmului şi proprietăţile filmelor, pot fi îmbunătăţite, în cele mai multe cazuri, prin adăugarea de polimeri moi. Particulele de latex şi polimerii tari, în astfel de amestecuri, pot da structuri de film eterogene, dar la astfel de învelişuri sînt utile straturi protectoare şi de asemenea pot fi utilizate ca membrane pentru eliberarea controlată a substanţei active în condiţionarea formelor finite cu eliberare prelungită. Amestecurile de dispersii oferă multiple posibilităţi pentru adaptarea profilului de eliberare a substanţei active medicamentoase potrivit cerinţelor farmaceutice. Deci, dispersiile apoase de copolimeri ai acidului metacrilic cu proprietăţi anionice pot fi amestecate împreună şi sînt, de asemenea, miscibile, cu dispersii ale esterilor metacrilici neutrii, în orice proporţie. Astfel de amestecuri prezintă o temperatură redusă de formare a filmului, filmele sînt mai noi şi manifestă o solubilitate gradată în fluidul intestinal. Dispersiile hidrofile slab cationice de poli(met)acrilat sînt de asemenea miscibile una cu alta şi cu dispersii neutre. Adăugarea de emulgator se recomandă pentru stabilizare. Aceste filme amestecate prezintă o permeabilitate independentă de gradarea *p*H-ului. Dispersiile anionice pot fi amestecate în cantităţi limitate în dispersiile hidrofile de poli(met)acrilat dacă se adaugă o soluţie de copolimer a acidului metacrilic sub formă de sare şi un emulgator. Învelişurile sub formă de film, rezultate, prezintă o permeabilitate în creştere la un *p*H care depăşeşte valoarea de 5,5.

LEHMANN, K. şi DREHER, D., Drugs made in Germany, 31, nr. 3, iul.–aug.–sep. 1988, p. 101–103.

M.M.

Dezvoltarea galenică a unei noi forme farmaceutice de teofilină, retard, în doză unică. S-a preparat iniţial matricea pentru peletele de teofilină. Peletele de zahăr avînd un diametru de 0,3—0,4 mm s-au acoperit cu o suspensie de teofilină, care s-a preparat prin agitarea teofilinei într-o soluţie de polimer (insolubil în apă) într-un solvent organic potrivit. Natura chimică a polimerului utilizat este de o importanţă secundară, în acest scop fiind potriviţi atît eterul de celuloză insolubil în apă cît şi esterul de celuloză. Matricea de pelete cu un diametru de 0,7—1,1 mm şi conţinutul în teofilină de 83% s-au obţinut cu un randament mai mare de 95% în particule de mărimea dorită. În continuare, matricea respectivă s-a acoperit cu lactoză micronizată (particule de mărime 2 μm) suspendată într-o soluţie de polimer semipermeabil, insolubil în apă într-un solvent potrivit. O acoperire uniformă şi în strat subţire poate fi obţinută cu unităţi Wurster, de exemplu GPCG 5 sau STREA 1 ca şi cu alte granulatoare în strat fluidizat. Polimerii cu o suficientă semipermeabilitate sînt eterul de celuloză şi esterul de celuloză insolubili în apă, alcoolii polivinilici sau amestecurile acestora. Plastifianţii sînt necesari pentru stabilitatea mecanică a acoperirii cu un înveliş sub formă de film şi minimalizarea fragilităţii. Eliberarea teofilinei nu a fost afectată de plastifianţii insolubili în apă. Numărul de pori în membrană s-a determinat prin raportul lactoză/polimer. Polimerii utilizaţi sînt numai în mare măsură impermeabili pentru teofilină în cazul unei grosimi mai mari de 10 μm. Din aceste motive raportul dintre polimer/lactoză s-a variat între limite de numai 0,5—1.

BENEDIKT, G., STENJANS, V. W., şi DIETRICH, R., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 38, nr. 8a, 1988, p. 1203–1209.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Controlul statistic al proceselor. Pentru implementarea unui control statistic al proceselor industriale există metode structurate, fundamentate din punct de vedere ştiinţific ce trebuie aplicate. Prima etapă o constituie stabilirea priorităţilor de abordare a problemelor. O aplicare a regulii „80—20" a lui Pareto la studiul proceselor poate fi formulată ca 80% din perturbări tehnologice care sînt determinate de 20% din cauzele posibile. Etapele următoare cuprind analiza cauză-efect, studii de stabilirea unor corelaţii şi planificarea experimentelor de verificare a influenţei parametrilor. Este exemplificată modalitatea de utilizare a acestei metode pentru un proces de fabricare a peliculelor polimerice.

MAMZIC, C. L. şi TUCKER, T. W., Hydroc. Process., 67(nr. 12), dec. 1986, p. 34c–34h.

T.S.

Obţinerea de date, comanda şi automatizarea la aparate pentru separarea pe cale mecanică a lichidelor. Ingineria chimică se ocupă cu fluxul de materiale şi de energie a producţiei. Acest flux este însoţit de un flux de informaţii, care cuprinde cunoştinţele cît mai complete cu privire la parametrii procesului şi proprietăţile produselor. Legătura dintre fluxul de materiale şi fluxul de informaţii este realizată prin sensori. În timp ce prelucrarea informaţiilor a atins astăzi un nivel ridicat, mai persistă încă o lipsă de sensori adecvaţi să sesizeze on-line comportarea la procesele de separare solid–lichid. Pe baza unor aparate de separare exemplificatoare, sînt discutate metode aplicate în practică, eficiente, pentru obţinerea de date relevante în tehnică, sînt explicate posibilităţile unor reglări şi dirijări a aparatului de separare şi sînt indicate probleme încă nerezolvate ale sensoricii. Se conclude că parametrii interesanţi, ca de exemplu rezistenţa turtelor de filtrare şi cei referiţi la puritatea produsului, nu pot fi măsuraţi de regulă on-line. În cazuri favorabile, de exemplu la filtrele de bandă care lucrează sub vid, sesizarea umidităţii reziduale este însă posibilă. Prin înregistrarea datelor de funcţionare disponibile, cum sînt fluxurile de suspensii, de lichidele de spălare şi de filtrare, presiunile etc. este însă posibilă o descriere, cel puţin calitativă, a separării lichid–solid. Se remarcă lipsa sensorilor eficienţi pentru stabilirea punctului final al etapelor parţiale la procesul de separare cu flitre care lucrează discontinuu. La variaţii marcante ale concentraţiilor suspensiilor şi ale comportării filtrării, duratele ciclurilor trebuie considerate pentru cazul cel mai nefavorabil. Cînd aparatele de separare solid–lichid sînt dirijate în dependenţă de etapele următoare ale procesului, umiditatea reziduală devine o proprietate a produselor, care trebuie să fie menţinută în limite înguste. La înrăutăţiri semnificative ale comportării la filtrare, domeniul de reglare a aparatelor de separare care lucrează continuu este foarte redus. Respectarea umidităţii reziduale cerute este posibilă numai la un debit redus de solid.

STEINER, K. H., 61, nr. 1, ian. 1989, p. 1–8.

E.B.

Teoria modernă a filtrării şi utilizarea ei la optimizarea funcţionării diferitelor instalaţii de filtrare. I. Autorii prezintă rezultatele lor obţinute în cursul cercetărilor efectuate în domeniul teoriei filtrării, precum şi studiile de optimizare bazate pe acestea. Rezultatele conţin formulele uşor calculabile, dar implicînd multe simplificări, ale teoriei tradiţionale a filtrării, drept cazuri limită. Datele iniţiale necesare calculelor de optimizare sînt caracteristici materiale fizice şi fizico-chimice; nu se recurge la parametri empirici. Ecuaţiile prezentate în prima parte a articolului şi deduse de autori, la fel ca şi consecinţele lor, sînt valabile pentru sus-

pensii monodisperse cu un conţinut redus de materiale solide şi cuprinzînd particule sferice. Nămolul de filtrare, al cărui proces de formare şi rol de influenţare ulterioară a filtrării, constituie un obiectiv fundamental de cercetare pentru autori, este studiat şi ca model incompresibil şi ca unul compresibil. În a doua parte a articolului, autorii prezintă, analizînd pînă la amănunte numerice, calcule de optimizare pentru centrifuge filtrante, pentru filtre cu bandă gravitaţionale şi asistate de vid.

VAJDA, T. şi TÖRÖS, R., Magy Kém. Lapja, 43, nr. 10, oct. 1988, p. 366–372.

A.W.

Directive pentru utilizarea, amplasarea şi funcţionarea evaporatoarelor tubulare cu peliculă descendentă pentru prelucrarea sub vid a unor amestecuri lichide cu punctul de fierbere ridicat care sînt sensibile la supraîncălziri locale şi oxidare. În introducere se discută diferitele posibilităţi de utilizare şi îngrădiri ale evaporatoarelor tubulare cu peliculă descendentă funcţionînd în echi- şi contracurent al celor două faze, pelicula de lichid care coboară pe peretele interior încălzit al conductei, şi curentul de abur generat prin evaporarea acestei pelicule, pentru prelucrarea unor amestecuri sensibile la căldură şi/sau oxidare, la temperaturi de evaporare ridicate şi presiuni de lucru scăzute. La ora actuală trebuie transferate mari cantităţi de căldură pentru preîncălzire, evaporare şi compensarea pierderilor de căldură semnificative în urma temperaturilor de lucru ridicate necesare. Aceasta se realizează cel mai avantajos din punct de vedere economic prin utilizarea încălzitoarelor tubulare cu peliculă descendentă. Din cauza sensibilităţii termice şi / sau la oxidare a unor asemenea compuşi cu punctul de fierbere ridicat, cu masă moleculară mare şi de cele mai multe ori puternic nesaturaţi, la evaporarea lor sînt deosebit de importante următoarele: etanşeitatea instalaţiei, acoperirea completă a suprafeţei de încălzire de către pelicula de lichid supusă evaporării şi diferenţa de temperatură maximă admisibilă faţă de mediul de încălzire utilizat. Pe baza unor exemple din industria de uleiuri combustibile şi acizi graşi se arată cum, prin luarea în consideraţie a acestor criterii, se poate ajunge la soluţiile optime în practica industrială. Acestea prezintă o importanţă generală, depăşind cadrul exemplelor tratate, pentru prelucrarea distilativă a amestecurilor cu punctul de fierbere ridicat şi termosensibile. Din acest motiv, se insistă în amănunte asupra condiţiilor de lucru industriale care trebuie respectate, atît în ce priveşte pelicula de lichid ce urmează a fi formată, cît şi curentul de vapori generat din aceasta. Legată de acestea este şi comparerea acestor condiţii cu rezultatele noilor deducţii teoretice privind evaporatoarele tubulare cu peliculă descendentă.

STAGE, H., Fat Sci. Technol., 90, nr. 10, oct. 1988, p. 399–411.

A.W.

Microreactor de presiune continuu, pentru reacţii în fază gazoasă, cu exces de hidrogen. S-a proiectat şi s-a construit un microreactor de laborator, continuu, de presiune, destinat testării catalizatorilor de hidrorafinare în reacţii ce decurg în fază gazoasă cu exces de hidrogen (hidrodesulfurare, hidrodenitrogenare), la presiuni pînă la 2 MPa şi temperaturi pînă la 400°C. Se dă schema instalaţiei. Aceasta se caracterizează prin aceea că include un cromatograf de gaze pentru analiza on-line a produselor de reacţie, are un dispozitiv de dozare a reactanţilor lichizi în curentul de hidrogen, iar comutarea fluxurilor de gaze se realizează cu ajutorul unor ventile cromatografice cu şase căi. Instalaţia poate funcţiona timp îndelungat fără a fi necesară completarea catalizatorului, iar presiunea parţială a reactantului este pînă la 1 kPa, ceea ce are efect favorabil asupra consumului de catalizator şi substrat. În acest tip de reactor, la cantităţi de catalizator peste 20 mg, este posibilă minimalizarea influenţei amestecării axiale şi apropierea regimului reactorului de acel al reactorului ideal. Utilizarea reactorului este exemplificată prin rezultatele obţinute la hidrodesulfurarea tiofenului şi hidrodenitrogenarea piridinei cu catalizatori de molibden.

VIT, Z. şi ZDRAZIL, M., Chem. Prům., 38, nr. 9, sept. 1988, p. 449–452.

T.A.

POLUARE

Epurarea gazelor de fum. Renaşterea unei tehnici străvechi. La desulfurarea gazelor de la instalaţiile de ardere mari (> 300 MW) predomină procedeele de spălare umedă, produsul final fiind gipsul. Pentru instalaţiile de cazane medii, alături de spălarea umedă par să cîştige teren şi procedeele de pulverizare cu sorbţie, rezultînd produse finale nevalorificabile la ora actuală. La instalaţiile de ardere mici (1–50 MW) are loc o renaştere a tehnicii de desulfurare celei mai vechi, a procedeului cu aditivi uscaţi. Epurarea uscată a gazelor de fum poate fi realizată la temperaturi ridicate, cu grade de desfulrurare de peste 60%, în mod economic, folosind hidroxid de calciu, respectiv praf de calcar. Gradele de desulfurare cerute pot fi atinse, în cazul utilizării hidroxidului de calciu, cu un raport Ca/S de 1 : 1,5, iar la utilizarea prafului de calcar, cu un raport Ca/S de 1 : 2,5. Experienţe la scară semiindustrială a fost efectuate într-un reactor tubular încălzit gazul nociv cu sulf de îndepărtat fiind SO_2. În domeniul de temperatură de 850–1150°C este posibilă o desulfurare eficientă la timpi de şedere în reactor de 0,2–0,5 s, funcţie de natura aditivului. Această durată de şedere este astfel mult inferioară timpilor de şedere ai adituvilor în cazanele industriale, care sînt de pînă la 5s. În afară de valorificarea produselor finale ai procesului uscat de sorbţie, s-a cercetat şi posibilitatea depozitării lor intermediare sau finale. Experienţele au arătat că este posibilă o depozitare care nu ridică probleme pentru mediul ambiant, dacă produsele finale sînt consolidate cu ciment.

PESCHEN, N. şi MEHLMANN, M., Chem. Industrie, nr. 11, noiem. 1988, p. 34–36.

A.W.

Separarea mercurului din aer şi din gaze contaminate cu vapori de mercur. Se descrie o nouă metodă de separare a mercurului care contaminează, sub formă de vapori sau aerosol, aerul sau alte gaze. Principiul metodei constă din reacţia vaporilor sau aerosolului de mercur cu vapori de iod în fază gazoasă cu formarea iodurii mercurice solide. Se descrie modul de lucru şi schema instalaţiei de laborator. Sînt tabelate rezultatele obţinute la separarea mercurului din aer în funcţie de raportul Hg : I_2, de concentraţia iniţială a Hg în aer şi de temperatură. Metoda propusă este comparată cu alte metode cunoscute de separare a mercurului din gaze. Se menţionează că în cadrul unei uzine din R.S.C. de 1,5 ani funcţionează neîntrerupt o instalaţie de purificare a aerului de mercur, după principiul propus. Aerul contaminat conţine în plus ulei şi particule de praf (de luminofor). Se realizează o reducere a conţinutului de mercur de la 35 mg/m³ la sub 0,002 mg/m³.

SRANK, Z. şi HAJEK, B., Chem. Prům., 38, nr. 10, oct. 1988, p. 540–543

T.A.

DIVERSE

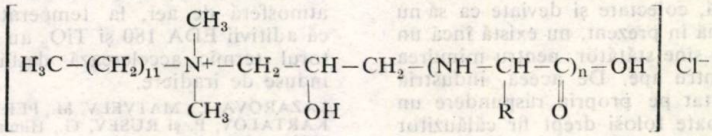
Elaborarea de noi stabilizatori polimerici de sol. A fost elaborată şi testată o compoziţie de uree-melamină-formaldehidă sulfonantă (SUMF) cu polialcoolvinilic (PVA) pentru stabilizarea solului nisipos. Utilizarea acestui tip de compoziţie drept stabilizator de sol este nouă. Rezistenţa de compresiune a solului nisipos şi rezistenţa lui la eroziunea prin apă au fost semnificativ îmbunătăţite după tratarea lui cu această compoziţie. S-a constatat că, la adăugarea a 1% în greutate din această compoziţie faţă de greutatea nisipului, rezistenţa la compresiune a nisipului a crescut de trei ori. Eroziunea nisipului prin apă a fost de asemenea redusă la zero, după expunerea la trei cicluri de cîte şase ore, fiecare întrerupt de 24 ore de maturizare la un debit de scurgere a apei de 6 l/min. Compoziţia arătată în acest articol prezintă numeroase avantaje faţă de stabilizatorii din comerţ: uşurinţa de aplicare, securitatea faţă de mediul ambiant, fezabilitatea economică şi eficienţa măririi rezistenţei de compresiune şi a rezistenţei la eroziunea prin vînt şi apă a nisipului. Rezultatele obţinute sînt explicate printr-un mecanism de acţiune

a acestei compoziţii cu solul nisipos, potrivit căruia un component (SUMF) este răspunzător pentru dispersia particulelor de nisip, în timp ce celălalt (PVA) pentru consolidarea matricei ordonate şi dispersate de nisip.

LAHALIH, SH. M. şi HOVAKEEMIAN, G., Ind. Eng. Chem., Res., 27, nr. 10, oct. 1988, p. 1806–1810.

A.W.

Derivaţi de proteină cationici pentru cosmetica părului. Reunirea avantajelor derivaţilor proteinici şi ale compuşilor cationici într-o singură substanţă a fost obiectivul urmărit la elaborarea unui derivat cationic de proteină, denumit CTFA. Acesta se obţine din reacţia unui derivat de proteină corespunzător cu un agent de cationizare.
Rezultă compusul reprezentat prin formula:



R = catenele laterale ale aminoacizilor din colagen

Permeaţia gazelor într-o membrană Nafion uscată. O membrană din polimer de acid perfluorsulfonic (Nafion 117) a fost uscată intens sub vid, după care s-au determinat proprietăţile ei de transport de gaze la 35°C, pentru He, H_2, O_2, Ar, N_2, CH_4 şi CO_2. Această membrană posedă în stare uscată factori de separare ridicaţi pentru He/CH_4, He/H_2 şi N_2/CH_4 în raport cu alte membrane polimere; totuşi, acest material nu este mai bun decît mulţi alţi polimeri pentru separarea de CO_2/CH_4 sau O_2/N_2. Faptul acesta constituie un stimulent pentru studierea mai detailată a mecanismului de transport de gaz în această clasă de materiale complexe. O mică parte din Nafion este o fază cristalină, care nu pare să fie permeabilă la gaze. Se crede că restul de material amorf constă dintr-o fază de flurocarbon avînd o temperatură de tranziţie sticloasă sub cea ambiantă şi din cuiburi de grupe ionice dînd o fază cu o tranziţie sticloasă peste temperatura camerei. După unele aparenţe, cele două faze amorfe sînt continue. O întrebare majoră este importanţa relativă a fiecărei faze pentru transportul tipului respectiv de gaz. După unii autori, faza ionică este implicată în acest fenomen. Dependenţa de temperatură a permeabilităţii la CO_2 pare să sugereze că, în acest caz, predomină faza fluorcarbonică mai asemănătoare cauciucului. Determinări de solubilitate urmează să elucideze variaţia acesteia cu proporţia de fază ionică şi natura (de exemplu gradul de neutralizare a grupelor acide şi tipul de contraion). Este necesară, de asemenea, o examinare temeinică a efectelor apei sorbite asupra permeabilităţii şi selectivităţii, dat fiind că majoritatea utilizărilor implică alimentarea unor gaze umede.

CHIOU, J. S., şi PAUL, D. R., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 11, noiem. 1988, p. 2161–2164.

A.W.

Îmbogăţire şi imobilizare de enzime. Biocatalizatori şi benzi de testare. Recuperarea enzimelor din materii prime agricole ar putea dobîndi mai multă importanţă economică dacă asemenea enzime ar putea fi sintetizate fără dificultăţi de microorganisme. Totuşi, ar trebui rezolvată problema îmbogăţirii de la concentraţii reduse. Un adsorbant corespunzător este bentonita. Tirosinaza adsorbită pe bentonită rămîne, după o perioadă scurtă de timp, adsorbită ireversibil pe suport. Alte enzime pot fi reticulate cu aldehidă glutarică, astfel încît nu mai sînt desorbite. Produsul poate fi pulverizat fin pe o bandă, pentru a evalua concentraţia de oxigen în apă. Acest procedeu combinat de izolare şi imobilizare a enzimelor pentru diferite forme de utilizare poate fi extins, după ajustarea unor parametri hotărîtori, ca *p*H, la alte enzime. Apar o serie de avantaje, cum sînt: o puternică îmbogăţire a enzimei, chiar din soluţii diluate (brute); randamente înalte de activitate; trepte de operaţii mai puţine pînă la obţinerea biocatalizatorului, prin adsorbţie şi imobilizare combinată.

BUCHHOLZ, K. şi MIKHAEL, I., Chem. Industrie nr. 10, oct. 1988, p. 86–88.

A.W.

adică o proteină animală, laurildimoniu-hidroxipropilaminohidrolizată. Compusul este compatibil cu agentii tensaioactivi anionic şi permite astfel formularea unor şampoane de condiţionare clare. Întrucît îmbunătăţeşte totodată şi valorile triboelectrice ale părului şi contribuie la o bună toleranţă dermatologică a agenţilor tensioactivi anionici. CTFA poate fi considerat drept un agent extrem de valoros în cosmetica părului.

DOMSCH, A.· BUSCH, P. şi HENSEN, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114, nr. 17, 27 oct. 1988, p. 695–702.

A.W.

O nouă cale pentru specificarea dizolvării in vitro bazată pe cerinţele de bioechivalenţă. Deşi bioechivalenţei dintre produse i se acordă în ultimii ani o considerabilă importanţă conceptul nu este încă transferat la „bioechivalenţa în cadrul aceluiaşi produs" de exemplu: bioechivalenta şarjă — la şarjă. Două formule de condiţionare a unei substanţe active sînt considerate bioechivalente dacă diferă într-o proporţie nu mai mare de 20% în privinţa vitezei şi capacităţii de absorbţie. Această cerinţă reglementară ar trebui să fie, de asemenea, satisfăcută pentru două şarje diferite ale aceleiaşi formule de fabricaţie (bioechivalenţa în cadrul aceluiaşi produs). Peletele de Euphylong se pare a fi prima formă de condiţionare retard a teofilinei pentru care se pot prezenta date referitoare la „bioechivalenţa, în cadrul aceluiaşi produs". Limitele superioare şi inferioare ale dizolvării in vitro au fost specificate astfel încît şi cele mai extreme şarje în cadrul acestor specificaţii — care normal nu se fabrică cu şarje de producţie, sînt bioechivalente. Acest nou procedeu impune ca metoda utilizată in vitro să fie potrivită pentru detectarea diferenţelor in vivio. În plus ar trebui să fie capabilă de a informa asupra cineticilor de absorbţie in vivo, pe baza datelor in vitro. Specificaţiile eliberării medicamentului, in vitro, sînt frecvent derivate din cercetări empirice, cum ar fi de exemplu, practicabilităţile tehnice. Deşi testarea in vivo nu este fezabila nici etic nici financiar, utilizarea în mod obişnuit a testării in vitro este validă numai în cazul cînd sînt satisfăcute două condiţii: metoda utilizată in vitro ar trebui să fie capabilă să detecteze diferenţele relevante in vivo într-un mod monoton, de exemplu: absorbţia mai rapidă in vivo ar trebui să fie însoţită paralel de o eliberare mai rapidă in vitro şi viceversa şi limitele dizolvării in vitro ar trebui să fie astfel încît chiar şarjele externe încadrate în aceste limite să prezinte bioechivalenţă.

STEINIJANS, V. W., DIETRICH, R., TRAUTMANN H., SAUTER, R., şi BENEDIKT, G, Arzneim. Forsch./Drug. Res., 38, nr. 8a, 1988, p. 1238–1240.

M.M.